



Universidade de Aveiro
Ano 2018

Departamento de Física
Departamento de Geociências

**MAFALDA MARIA
PETISCA VALÉRIO
LANHOSO DE FREITAS**

**PRECIPITAÇÃO DE MINERAIS AUTIGÉNICOS NO VULCÃO
DE LAMA SERPENTINIZADA YINAZAO**

*AUTHIGENIC MINERALS PRECIPITATION AT YINAZAO
SERPENTINITE MUD VOLCANO*



**MAFALDA MARIA
PETISCA VALÉRIO
LANHOSO DE FREITAS**

**PRECIPITAÇÃO DE MINERAIS AUTIGÉNICOS NO VULCÃO DE
LAMA SERPENTINIZADA YINAZAO**

*AUTHIGENIC MINERALS PRECIPITATION AT YINAZAO
SERPENTINITE MUD VULCANO*

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências do Mar e da Atmosfera, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria do Rosário Azevedo, Professora Auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, e do Doutor Vítor Hugo Magalhães, Investigador Auxiliar da Divisão de Geologia Marinha e Georecursos do Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto PES (PTDC/GEOFIS/5162/2014), financiado pela FCT. Este trabalho utilizou amostras e dados obtidos no âmbito do IODP - *International Ocean Discovery Program*, Exp 366

Dedico o presente trabalho à minha mãe, pai, Bá e Zezinho - por tudo.

o júri

presidente

Doutor José Manuel Henriques Castanheira,
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Alexandre da Silva Ribeiro,
Professor Auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Évora.

Doutor Vítor Hugo Magalhães,
Investigador Auxiliar da Divisão de Geologia Marinha e Georecursos do Instituto Português do Mar e da Atmosfera.

agradecimentos

Esta tese não teria sido possível sem o apoio, ajuda e disponibilidade das muitas pessoas com quem me cruzei no seu desenvolvimento, tanto na Universidade de Aveiro como no IPMA, às quais não posso deixar de dar o meu mais sincero agradecimento.

À professora Doutora Maria do Rosário Azevedo, pelas suas orientações e pela sua disponibilidade.

Ao Doutor Vitor Hugo Magalhães, queria agradecer por toda a sua ajuda, ensinamentos, e enorme disponibilidade; por ter acreditado em mim e, consequentemente, por todas as oportunidades que pude experienciar; sem o professor, nada disto teria sido possível. Ao professor Doutor Luís Menezes Pinheiro, pelo voto de confiança ao ter-me dado a hipótese de ir estagiar para o IPMA e por toda a inspiração e ensinamentos que me transmitiu;

A todas as pessoas que conheci no IPMA e com quem tive a oportunidade trabalhar, um grande obrigado. À Doutora Fátima Abrantes por me permitir aprender os primeiros passos da investigação científica, pelo seu voto de confiança e por me fazer sentir parte da grande família que é a Divisão de Geologia Marinha e Georecursos; à Doutora Emília Salgueiro por me ter ensinado as técnicas laboratoriais necessárias para a análise de sedimentos marinhos e por todo o seu apoio; à Engenheira Cremilde Monteiro, por toda a sua paciência e ajuda, e por ter sido a minha professora incansável ao longo deste meu percurso; aos meus colegas e amigos (Aline, Ana, Andreia, António, Cláudia, Cristina, Dulce, Isabel, João, Lélia, Leticia, Manel, Warley) obrigada por fazerem o local de trabalho um local familiar e divertido e pelo vosso incansável apoio, ajuda e inspiração; obrigado a todos os membros desta minha grande família no IPMA.

Queria agradecer também à Sara Ribeiro por todos os seus ensinamentos e disponibilidade, e por fazer da Geoquímica um mundo mais atrativo.

Aos meus amigos: à Ju por ter acompanhado todo este processo e me puxar as orelhas quando mais precisava; ao Chen por, mesmo estando a conhecer os 5 continentes, ser sempre o meu eterno companheiro; à Carolina por partilhar as mesmas dores, por todas as nossas conversas e por toda a sua disponibilidade; e ao Pedro, por me dar força e ânimo quando os dias pareciam mais cinzentos. A vocês os quatro, obrigado pelo vosso exemplo, pela vossa persistência e pela vossa força encorajadora.

Por fim, quero agradecer ao meu pai pelo seu exemplo de perseverança e por me permitir estender as asas e à minha mãe pelo carinho e amparo e pelo o seu incrível exemplo de mulher e de amiga, a vocês devo tudo; à Bá e ao Zezinho, por eu ser como sou.

palavras-chave

Vulcões de lama, Serpentinização, Carbonatos Autigénicos, *Forearc* das Marianas, IODP – Expedição 366, Margem Portuguesa.

resumo

O vulcão de lama serpentizada Yinazao, localizado no *forearc* das Marianas, numa margem ativa não acrecionária, foi amostrado durante a Expedição 366 do programa IODP – *International Ocean Discovery Program* (Sites U1491 e U1492). Foram encontrados minerais de aragonite e calcite predominantemente nos primeiros metros dos cores, onde, tanto a oxidação e a circulação de água do mar mais se fazem sentir na coluna sedimentos. Os objetivos deste trabalho são entender os processos envolvidos na formação destes carbonatos autigénicos no vulcão de lama Yinazao e, então, inferir sobre a fonte de carbono na formação dos mesmos, comparando este sistema com o da formação dos carbonatos no Golfo de Cádiz, que é derivado do metano. Para cumprir com os objetivos propostos, foi realizado um estudo mineralógico e geoquímico das amostras dos Sites U1491 e U1492. Foi então, proposto um modelo de formação destes carbonatos baseado na comparação das características dos carbonatos autigénicos do vulcão de lama serpentizada Yinazao com as características dos carbonatos autigénicos de vulcões de lama sedimentares e pockmarks do Golfo de Cádiz. No vulcão de lama Yinazao, as diferentes fases autigénicas indicam diferentes temperaturas de formação e/ou composição de fluidos intersticiais de formação, sendo que estas diferenças são claramente refletidas na mineralogia. Há a possibilidade que estas diferenças sejam apenas o resultado de diferentes enquadramentos no vulcão de lama: flanco ou cume do vulcão de lama. No vulcão de lama serpentizada Yinazao, os resultados indicam que a principal fonte de carbono na formação dos carbonatos, é a água do mar e não o metano. A precipitação destes carbonatos autigénicos é o resultado da reação entre os fluidos com influência da água do mar com os fluidos que sofreram a influência de processos de serpentinização, com grande alcalinidade e enriquecidos em Ca e Sr, que ascendem no vulcão de lama Yinazao.

keywords

Mud Volcanoes, Serpentinization, Authigenic Carbonates, Marianas Forearc, IODP – Expedition 366, Portuguese Margin.

abstract

The Yinazao serpentinite mud volcano, located at the Marianas forearc, on an active non-accretionary convergent margin, was sampled during the International Ocean Discovery Program - IODP Exp. 366 (Sites U1491 and U1492). Authigenic aragonite and calcite minerals were found predominantly within the top meters of the cores where both oxidation and seawater circulation in the sedimentary column are higher. The aims of this work are the understand of the processes involved in the formation of these authigenic carbonates within the Yinazao mud volcano, infer the major Carbon source and compare this system with the Gulf of Cadiz carbonates formation, that is methane-derived. To accomplish the proposed objectives, it was carried out a mineralogic and geochemical study of U1491 and U1492 samples. Based on the comparison of the features of authigenic carbonates from Yinazao serpentinite mud volcano with the features of authigenic carbonates from sedimentary mud volcanoes and pockmarks at Gulf of Cadiz, a model of Yinazao carbonates was proposed. At Yinazao mud volcano, the different authigenic phases indicate distinct formation temperature and/or pore fluids composition and these differences are clearly reflected on the mineralogy. There is the possibility that these distinct formation temperatures and/or pore-fluids composition is just the result of distinct setting: flank or summit of the mud volcano. In Yinazao serpentinite mud volcano, the results indicate that the major carbon source on carbonate formation is not methane, but seawater related. The precipitation of these authigenic carbonates is the result of the reaction between the seawater sourced fluids with the serpentinization sourced fluids, highly alkaline and enriched in Ca and Sr, ascending at the Yinazao mud volcano.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	ÂMBITO E OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO	1
1.2.	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	1
2.	ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO.....	3
2.1.	CARACTERIZAÇÃO GEOGRÁFICA E FISIOGRÁFICA	3
2.2.	GEOLOGIA REGIONAL	4
3.	SERPENTINIZAÇÃO	10
3.1.	VULCÕES DE LAMA.....	14
3.1.1.	Vulcões de Lama Serpentinizada	17
3.2.	CARBONATOS.....	19
3.2.1.	Calcite.....	19
3.2.2.	Aragonite	20
3.2.3.	Carbonatos Autigénicos	20
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1.	MATERIAIS.....	23
4.1.1.	Amostras IODP – Expedição 366	23
4.1.3.	Site U1491.....	27
4.1.4.	Site U1492.....	28
4.2.	MÉTODOS	30
4.2.1.	Métodos Analíticos.....	30
4.2.1.1.	Procedimentos Laboratoriais	31
4.2.2.	Análises Químicas	32
4.2.2.1.	Análise Elementar	35
4.2.2.2.	Difração de Raios X	36
4.2.2.3.	Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	36
4.2.2.4.	Medição $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$	39
5.	RESULTADOS	40
5.1.	LITOLOGIA	40
5.2.	ANÁLISE ELEMENTAR.....	43
5.3.	MINERALOGIA E FASES CARBONATADAS	44
5.4.	ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÉNIO	48
5.5.	RAZÃO ISOTÓPICA $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	49
6.	DISCUSSÃO	50
6.1.	LITOLOGIA	50
6.2.	FONTES DE CARBONO NA PRECIPITAÇÃO DOS CARBONATOS AUTIGÉNICOS	53
6.3.	MODELO DE FORMAÇÃO DOS CARBONATOS AUTIGÉNICOS.....	56
7.	CONCLUSÕES.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

FIG. 1 - LOCALIZAÇÃO DA FOSSA E DO ARCO VULCÂNICO DAS MARIANAS, INDICANDO A LOCALIZAÇÃO DA FIG. 2.....	3
FIG. 2 - LOCALIZAÇÃO DOS VULCÕES DE LAMA DO FOREARC DAS MARIANAS, COM A LOCALIZAÇÃO DOS SITES DA CAMPANHA IODP EXP 366 (FRYER ET AL., 2018B).....	3
FIG. 3 – SISTEMA CONVERGENTE DAS MARIANAS E IZU-BONIN (FRYER, 1996).....	4
FIG. 4 – CORTE ESQUEMÁTICO DO SISTEMA CONVERGENTE DAS MARIANAS (ADAPTADO DE FRYER, 1996).....	5
FIG. 5 -ESTRUTURA BÁSICA E PRINCIPAIS ELEMENTOS DE UM VULCÃO DE LAMA CÔNICO (DIMITROV, 2002).....	16
FIG. 6 – ESTRUTURA DA ARAGONITE ('WILLIAM PENGELLY CAVE STUDIES TRUST', 2018).....	22
FIG. 7 – ESTRUTURA DA CALCITE (EDWALD, P. P. & HERMANN, C., 1931, STRUKTURBERICHT 1913-28).....	22
FIG. 8 – LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DO VULCÃO DE LAMA YINAZAO, SITES EFETUADOS E RESPECTIVOS FUROS (FRYER ET AL., 2018A).....	25
FIG. 9 - TOPOGRAFIA (À ESQUERDA) E MODELO 3D (À DIREITA) DO MONTE SUBMARINO YINAZAO. ESTÃO ASSINALADOS OS SITES U1491 E U1492 (A,B E C), SITES ESTUDADOS NESTA DISSERTAÇÃO (FRYER ET AL., 2018A).	25
FIG. 10 – LOCALIZAÇÃO DOS SITES DO IODP U1491 E U1492 NO VULCÃO DE LAMA YINAZAO (MODIFICADO POR (FRYER ET AL., 2018A)	27
FIG. 11 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DA METODOLOGIA APLICADA ÀS AMOSTRAS TRATADAS NA PRESENTE DISSERTAÇÃO.	30
FIG. 12 – TABULEIRO COM AMOSTRAS PRONTAS A ANALISAR. (MAFALDA FREITAS).....	35
FIG. 13 – A FOTOGRAFIA À ESQUERDA MOSTRA A RECOLHA DO SR NUMA DAS AMOSTRAS ENQUANTO QUE AS RESTANTES COLUNAS JÁ ESTÃO NO PROCESSO DE LAVAGEM. A FIGURA À DIREITA MOSTRA A EVAPORAÇÃO DA SOLUÇÃO RICA EM SR. (MAFALDA FREITAS)	38
FIG. 14 – MINERALOGIA DETETADA NAS AMOSTRAS ANALISADAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X E RESPECTIVOS VALORES DE D(Å), INTENSIDADE, ÁREA E LARGURA À MEIA ALTURA DOS PICOS PRINCIPAIS DE CADA MINERALOGIA.	45
FIG. 15 – LOGS DOS FUROS E RESPECTIVAS AS FASES CARBONATADAS.	46
FIG. 16 -VISUALIZAÇÃO GRÁFICA DA PERCENTAGEM DE CADA FASE CARBONATADA EM CADA FURO ANALISADO COM BASE NOS VALORES DA TAB. 13.	47
FIG. 17 – PROJEÇÃO DOS VALORES ISOTÓPICOS DE ¹³ C E ¹⁸ O DOS CARBONATOS DO VULCÃO DE LAMA YINAZAO APRESENTADOS NA TAB. 14	48
FIG. 18 – PROJEÇÃO DOS VALORES ISOTÓPICOS ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr APRESENTADOS NA TAB. 15 EM RELAÇÃO À RAZÃO ISOTÓPICA ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr ACEITE PARA FLUIDOS LIBERTADOS POR PLACAS SUBDUCTADAS (ALBERS ET AL., 2018) E PARA A ÁGUA DO MAR (PAYTAN ET. AL., 1983)	49
FIG. 19 – FOTOGRAFIA TIRADA À LUPA BINOCULAR DOS MINERAIS CARBONATADOS DO VULCÃO DE LAMA SERPENTINIZADA YINAZAO.	51
FIG. 20 – A MANCHA VERDE INDICA AS PROFUNDIDADES ÀS QUAIS OCORREM MINERAIS AUTIGÊNICOS COM MAIS FREQUÊNCIA.....	52
FIG. 21 – PROJEÇÃO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O DOS CARBONATOS AUTIGÊNICOS O VULCÃO DE LAMA YINAZAO E NOS VULCÕES DE LAMA DO GOLFO DE CÁDIZ.	54
FIG. 22 – MODELO ESQUEMÁTICO DE FORMAÇÃO DOS CARBONATOS AUTIGÊNICO DO VULCÃO DE LAMA SERPENTINIZADA YINAZAO.	56

ÍNDICE DE TABELAS

TAB. 1 - PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO VULCÃO DE LAMA YINAZAO. ESTES DADOS FORAM OBTIDOS DA PUBLICAÇÃO (FRYER ET AL., 2018A)	26
TAB. 2 - LOCALIZAÇÃO DOS SITES EFETUADOS NO VULCÃO DE LAMA YINAZAO E INFORMAÇÃO SOBRE OS TRABALHOS DE PERFURAÇÃO EFETUADOS NOS MESMOS.....	26
TAB. 3 – AMOSTRAS ANALISADAS EM XRD.	33
TAB. 4 – AMOSTRAS ANALISADAS PARA ISÓTOPOS DE C E O, E SR. NESTE ÚLTIMO A AMOSTRA MF#4 NÃO FOI ANALISADA.	34
TAB. 5 – AMOSTRAS SUBMETIDAS A ANÁLISE ELEMENTAR.	34
TAB. 6 - LITOLOGIA DO FURO U1491B.	41
TAB. 7 - LITOLOGIA DO FURO U1491C.	41
TAB. 8 - LITOLOGIA DO FURO U1492A.	42
TAB. 9 - LITOLOGIA DO FURO U1492B.....	42
TAB. 10 - LITOLOGIA DO FURO U1492C.	42
TAB. 11 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DO FURO U1491A.....	43
TAB. 12 – RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR DO FURO U1491B.	43
TAB. 13 - MÉDIA DOS VALORES DOS PICOS PRINCIPAIS DE CADA FASE CARBONATADA E PERCENTAGEM DE CADA FASE CARBONATADA EM CADA FURO .	46
TAB. 14- VALORES ISOTÓPICOS DOS CARBONATOS DO VULCÃO DE LAMA YINAZAO.....	48
TAB. 15 – VALORES DA RAZÃO ISOTÓPICA $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ DOS CARBONATOS DO VULCÃO DE LAMA YINAZAO E RESPECTIVO ERRO DE MEDIÇÃO.	49

1. Introdução

1.1. Âmbito e Objetivos da Dissertação

A presente dissertação foi realizada no âmbito do 2º ciclo de estudos da Universidade de Aveiro, para obtenção do grau em Mestre em Ciências do Mar e da Atmosfera.

O tema aborda a precipitação de minerais carbonatados no vulcão de lama Yinazao cuja lama tem uma composição que é claramente dominada por serpentina. Este vulcão de lama está situado no forearc das Marianas que compreende um sistema de subducção intraoceânico, entre a placa do Pacífico e a Placa das Filipinas, conhecido pela ocorrência de vulcões de lama de grandes dimensões, tipicamente com vários quilómetros de extensão.

O objetivo do presente trabalho é estudar as características do vulcão de lama serpentinizada Yinazao que promovem a precipitação autigénicas de carbonatos, identificar as principais fases autigénicas carbonatas e o ambiente em que se formam neste vulcão de lama. Assim, as principais atividades desenvolvidas neste trabalho consistiram no estudo mineralógico e geoquímico dos carbonatos autigénicos identificados, por forma a inferir sobre as variáveis envolvidas na sua génese e, deste modo, propor um modelo para a sua formação.

1.2. Estrutura da Dissertação

A dissertação encontra-se dividida em sete capítulos.

Neste primeiro capítulo apresento os objetivos globais deste trabalho e a estrutura global da tese.

No capítulo 2 apresento um enquadramento geográfico, fisiográfico e geológico dos vulcões de lama do forearc das Marianas, em particular do vulcão de lama Yinazao.

No capítulo 3 descrevo os principais processos geoquímicos associados à serpentinização e subsequente geração de fluidos e sua migração ao longo dos vulcões de lama de serpentinizada até ao seu escape no fundo marinho.

O capítulo 4 encontra-se dividido em dois subcapítulos, sendo o primeiro sobre vulcões de lama e o segundo sobre carbonatos. No primeiro abordo as características dos vulcões de lama. Numa primeira abordagem, caracterizo-os de um modo geral,

especificando, depois, os aspetos dos vulcões de lama serpentizada, e posteriormente, os do forearc das Marianas. No segundo subcapítulo faço uma breve descrição da constituição química, mineralógica e cristalográfica dos carbonatos, com especial atenção para a calcite e a aragonite, terminando este subcapítulo com uma menção aos tipos de formação de carbonatos autigénicos em meio marinho.

No capítulo 5 apresento uma descrição e enquadramento das amostras estudadas e das principais metodologias laboratoriais e analíticas empregues cujos resultados são apresentados no capítulo 6.

No capítulo 7 apresento a interpretação dos resultados obtidos e a discussão do seu significado e importância em termos da interpretação dos processos de formação de carbonatos autigénicos nestes sistemas, e a sua comparação com os processos de formação de carbonatos autigénicos associados à oxidação anaeróbica de metano, processo que ocorre na Margem Continental Portuguesa.

No capítulo 8 apresento as principais conclusões deste trabalho.

2. Enquadramento Geológico

2.1. Caracterização Geográfica e Fisiográfica

Os vulcões de lama serpentinizada da margem convergente das Marianas situam-se na metade exterior de uma faixa com 200 km de extensão, entre a fossa das Marianas e as ilhas vulcânicas do arco ativo das Marianas (Fig. 1 e Fig. 2.) A maioria destes montes submarinos encontram-se entre os paralelos 13° e 20°N e entre os meridianos 145° e 148°E (Fryer, 2012).

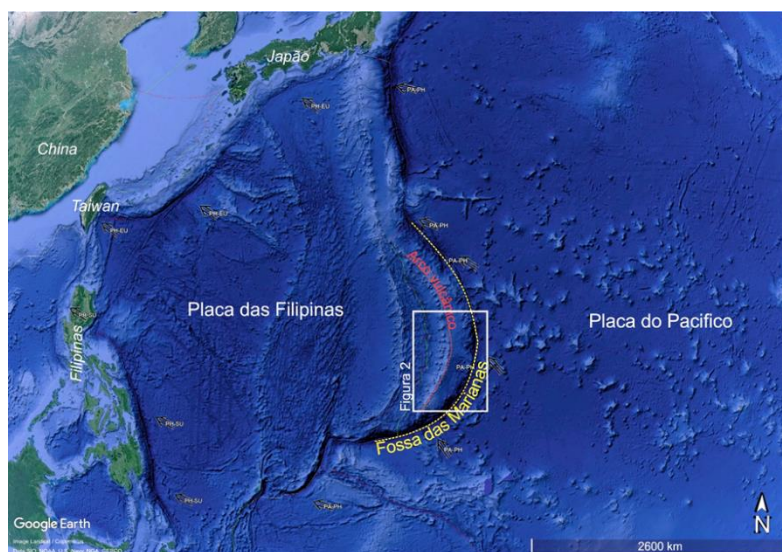


Fig. 1 - Localização da Fossa e do Arco vulcânico das Marianas, indicando a localização da Fig. 2.

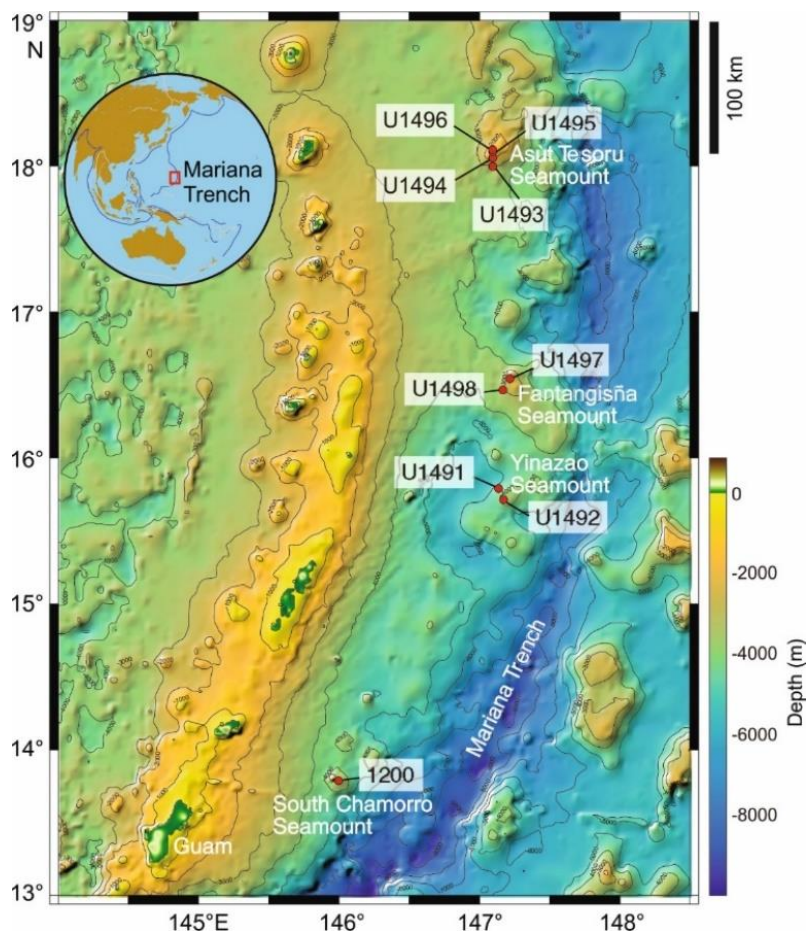


Fig. 2 - Localização dos vulcões de lama do forearc das Marianas, com a localização dos sites da campanha IODP Exp 366 (Fryer et al., 2018b).

2.2. Geologia Regional

Na zona entre a fossa das Marianas e as ilhas vulcânicas do arco vulcânico, ocorrem enormes montes submarinos ou vulcões de lama, que providenciam uma janela direta para a zona de subducção e para o limite entre as duas placas tectônicas (Placa do Pacífico que subducta sob a Placa Filipina) que têm estado a colidir por mais de 50 milhões de anos. Estes vulcões de lama constituem um sistema único, não só do ponto de vista geológico, como também do ponto de vista biológico. Tratam-se de locais de migração e de escape de fluidos com composições extremas, e fluidos de pH alcalino (podendo alcançar valores superiores a 12) que albergam comunidades de organismos únicas, capazes de prosperar neste tipo de ambientes (Chadwick and Fryer, 2016).

A placa convergente das Marianas no Oeste do Pacífico (Fig. 3) é um sistema composto por um arco de ilhas intra oceânico e uma bacia *back arc* por baixo do qual a placa do Pacífico está a ser subductada na parte oriental do mar filipino (Fryer, 1996). O forearc, entre a fossa e o arco vulcânico, preserva as evidências mais recentes da subducção e de toda a história dos três episódios nos quais o sistema do arco foi dividido, com a fossa e o arco vulcânico a moverem-se para Este e formando novas bacias oceânicas *back arc* à medida que a placa do Pacífico sofreu “roll back”. Toda esta atividade deixou o forearc extremamente deformado (Fryer et al., 2000).

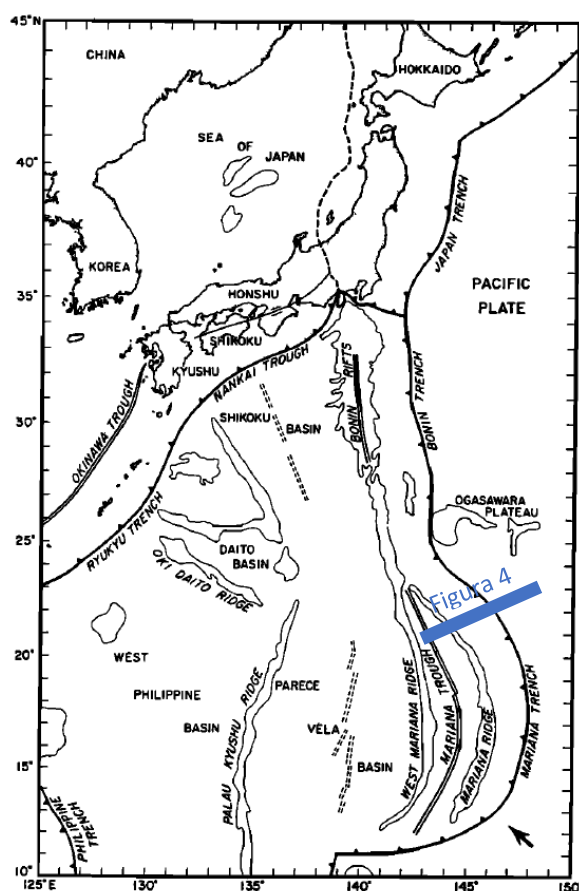


Fig. 3 – Sistema convergente das Marianas e Izu-Bonin (Fryer, 1996).

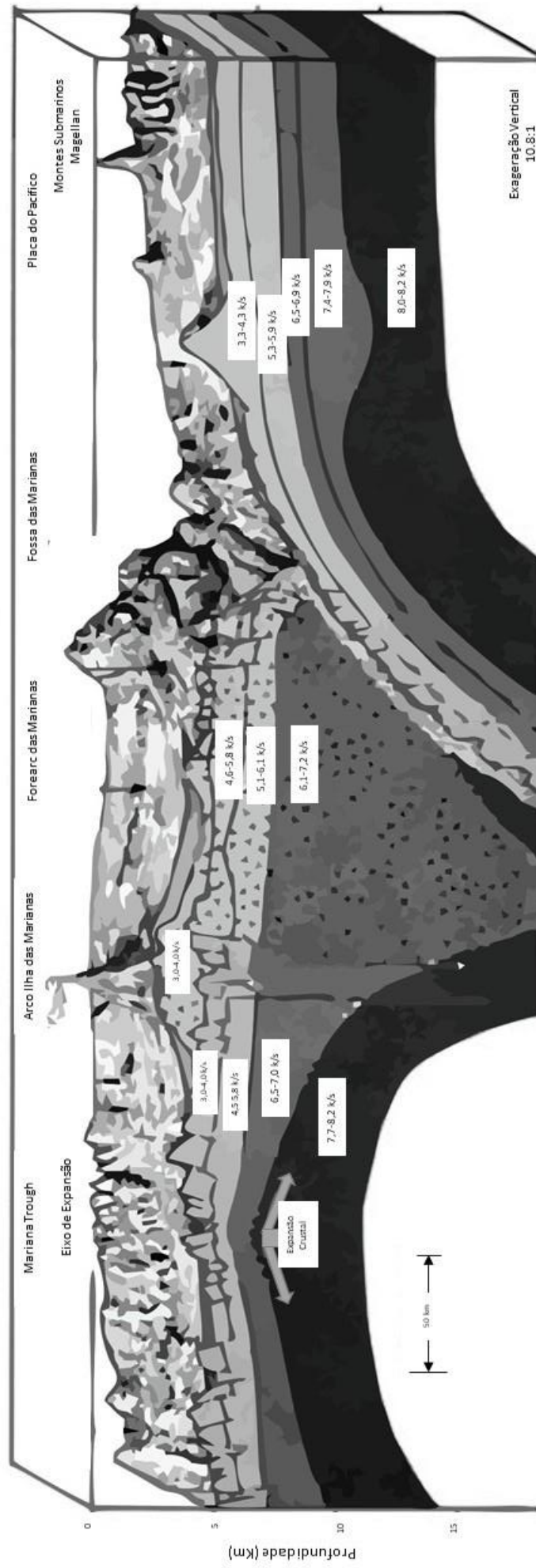


Fig. 4 – Corte esquemático do sistema convergente das Marianas (Adaptado de Fryer, 1996).

A evolução geodinâmica do arco das Marianas, dos arcos vizinhos e do sistema de bacias *back arc* começou no início do Eocénico (anterior a 50 Ma) com a subducção da litosfera oceânica para Sul, sob os sistemas das Marianas e Izu-Bonin (Louden, 1976, 1977; Seno and Maruyama, 1984, apud Fryer, 1996). Desde, pelo menos, o início do Oligocénico (~35 Ma) tem ocorrido uma translação de cerca de 20° de latitude e uma rotação no sentido horário destes sistemas conduzindo-os para as suas posições atuais (Louden, 1976, 1977; Kinoshita, 1980; Keating, 1980; Keating and Herrero, 1980; Bleil, 1981; Keating, 1980; Keating and Helsley, 1985; Haston and Fuller, 1991; Haston et al., 1992; Koyama et al., 1992; Hall et al., 1995, apud Fryer, 1996). Pequenas rotações de blocos individuais e a abertura das bacias de *back arc* contribuíram para algumas rotações verificadas por todo o sistema (Larson et al., 1975; Kodama et al., 1983; McCabe and Uyeda, 1983, apud Fryer, 1996). O desenvolvimento do Sistema das Marianas continuou no início do Oligocénico, sendo que a distribuição do vulcanismo na fase inicial da subducção foi, possivelmente, muito mais vasto do que é atualmente (e.g. Stern and Bloomer, 1992, apud Fryer, 1996). A atual localização do arco vulcânico, numa faixa mais estreita, pode não ter ocorrido até ao Oligocénico médio. Entre o Oligocénico médio e o início do Miocénico (~31-15 Ma) o processo de rifting separou o arco vulcânico e isolou a fossa Palau-Kyushu como um arco remanescente dos arcos de ilha ativos das Marianas e Izu-Bonin (Kobayashi and Nakada, 1979, apud Fryer, 1996). Este evento de extensão do back arc começou há 31 Ma no que se tornou a bacia central de Parece Vela (Fig. 3) e propagou-se tanto para norte como para sul (Taylor, 1992, apud Fryer, 1996), dando à bacia a sua forma em arco. Um segundo episódio de expansão começou à cerca de 25 Ma, dando origem à bacia Shikoku, a Norte do arco, propagando-se para sul (Kobayashi and Nakada, 1979, apud Fryer, 1996). Há cerca de 23 Ma os dois sistemas juntaram-se na sua atual posição aos 25°N, e as duas bacias passaram a partilhar um eixo comum de extensão (Fig. 3), até que esta cessou aos 17-15 Ma (Taylor, 1992, apud Fryer, 1996).

No Miocénico superior (~10 Ma) houve uma renovação do *rifting* do arco vulcânico e a formação da bacia extensional de *back arc*, separando um arco vulcânico ativo do que esteve para ser outro arco remanescente, o *West Marianas Ridge* (Fryer and Hussong, 1981, Hussong and Uyeda, 1981, apud Fryer, 1996). A formação desta bacia extensional de *back arc* das Marianas (*Mariana Trough*) teve lugar num processo de dois estádios: uma primeira fase de *rifting* inicial seguida por uma expansão do fundo oceânico (Fryer and Hussong, 1981; Martinez et al. 1995, Fryer 1995; Baker et al., 1996, apud Fryer, 1996). A extensão da *Mariana Trough* ao longo dos últimos 6-8 m.y. contribuiu para o aumento da forma em arco da bacia à medida que o *rifting* e a extensão do fundo oceânico continuavam a separar o arco vulcânico ativo do *West Mariana Ridge* (Karing et al., 1978; Fryer and Hussong, 1981; Hussong and Uyeda, 1981; Hsui and Youngquist, 1985; Wessel et al., 1994; Fryer, 1995, apud Fryer, 1996). Este modelo evidencia um ambiente extensional para a

região do forearc das Marianas e é compatível com as observações estruturais e vulcanológicas, como também com o metamorfismo observado no forearc (Fryer, 1996).

O estudo e o conhecimento dos processos e da evolução dos sistemas de subducção são de grande importância uma vez que os processos geológicos que ocorrem neste tipo de fronteira de placas convergentes são geradores de intensa e frequente sismicidade, frequentes deslizamentos submarinos e de destabilização de taludes que são potencialmente e, comprovadamente, geradores de catastróficos riscos naturais como tsunamis com grande e catastrófico impacto Humano. Além dos riscos naturais, os sistemas de subducção têm um importante papel nos ciclos e os fluxos geoquímicos crustais, e na evolução, não só crustal mas também mantélica e nos respectivos processos de mistura. Para caracterizar convenientemente todos estes processos, os componentes de *input* e *output* no sistema devem ser quantificados. Para quantificar os *inputs* numa margem convergente é necessário caracterizar i.e. amostrar a placa subductada numa fase anterior à subducção para podermos conseguir ter referências ao nível geoquímico, físico e mecânico. O estudo de *outputs* em termos de magma e voláteis que ocorre nos arcos vulcânicos e nas estruturas das bacias *backarc* permitem restringir os processos que ocorrem dentro da zona de subducção, mas tais estudos em sistemas de subducção são incompletos, já que falta o conhecimento dos processos que ocorrem entre o tempo em que a placa subductada entra na fossa e o momento em que alcança a zona de geração de magma, por baixo do arco vulcânico. O sistema convergente das Marianas proporciona uma janela natural para esta zona, na medida em que apresenta vários vulcões de lama serpentinizada que trazem para a superfície fluidos e fragmentos de rocha provenientes do próprio canal de subducção. Ademais, o sistema convergente das Marianas é do tipo não acrecionário (Uyeda and Kanamori, 1979) em que a placa que subductada (Placa do Pacífico) aporta uma quantidade de sedimentos pelágicos muito reduzida e, por isso, o sistema convergente corresponde a uma subducção litosfera oceânica sob placa oceânica sem grande contributo de materiais sedimentares, simplificando por isso os sinais e processos geoquímicos de desvolatilização que ocorrem desde o início da subducção e a geração de magmas sob o arco vulcânico. Em contraste, nos *forearcs* acrecionários, dada a elevada acumulação de sedimentos que ocorre na zona entre a fossa de subducção e a região do arco vulcânico, onde se gera o magma, esta zona não é tão acessível. Nos sistemas de subducção acrecionários, fluidos resultantes da desidratação do canal de subducção ascendem através de sistemas de falhas imbricadas e espalham-se e reagem com o espesso pacote dos sedimentos acumulados, de uma composição muito heterogênea, ofuscando a composição dos fluidos de origem profunda (Fryer et al., 2018a) tornando mais difícil a caracterização dos processos de desvolatilização da litosfera subductada, ocorrentes em profundidade.

O *forearc* das Marianas é único na medida que é um sistema não acrecionário e, para além disto, é o único sistema ativo onde ocorrem vulcões de lama serpentinizada.

Ao longo dos canais dos vulcões de lama serpentinizada do *forearc* das Marianas, fluidos e materiais ascendem desde o canal de subducção, desde a placa do Pacífico subductada, atravessam a placa litosférica sobrejacente ao canal de subducção sendo expelidos para a superfície, para o fundo do mar onde se acumulam dando origem aos edifícios dos vulcões de lama. O ambiente geodinâmico dominante no *forearc* das Marianas é extensivo o que permite que os canais de ascensão e migração dos vulcões de lama sejam mantidos abertos por tensões de extensão e de cisalhamento. A deformação vertical é, também, um outro potencial processo de fraturação no *forearc*, e ocorre quando *guyots* e montes submarinos da placa do Pacífico do Cretácico são subductados, criando o soerguimento da placa subjacente e falhas perpendiculares à zona de subducção.

Todos estes tipos de eventos geram movimentações em falhas, por vezes, falhas pré-existentes do *forearc*, podendo provocar o cisalhamento do peridotito, material predominante na base litosférica da placa sobrejacente ao canal de subducção, criando milonito e provocando a pulverização das rochas ao longo dos contactos de falhas. Uma vez que algumas destas falhas, aparentemente, cortam em profundidade toda a litosfera (crosta e manto) do *forearc*, podendo atingir os 19 quilómetros, os fluidos provenientes da placa descendente do Pacífico começam a ascender ao longo destas falhas, devido ao aumento da temperatura e a pressão a estas profundidades. Estes fluidos ascendem ao longo destas falhas profundas, reagindo com o manto pulverizado do *forearc* e hidratando os minerais do manto (olivina e piroxena) formando minerais de serpentina. Estes minerais serpentíníticos misturados com fluidos resultantes das reações de desidratação formam lamas serpentíníticas que, como são menos densas do que a rocha circundante, ascendem até ao fundo oceânico do *forearc*, estruindo sob a forma de vulcões de lama. Fragmentos de rochas da placa do Pacífico provenientes da zona de contacto entre as duas placas são também expelidas nessas lamas dos vulcões de lama, podendo dar importantes informações sobre os processos de subducção (Chadwick and Fryer, 2016). A grande dimensão destes vulcões de lama é um claro indicador que estas estruturas têm uma longa duração no tempo e que as falhas que servem de condutas de migração dos fluidos são importantes e persistentes em termos da estruturação do *forearc*. A datação de sedimentos serpentinizados dos vulcões de lama indica idades desde o Eocénico médio, sugerindo que a formação dos vulcões de lama tem lugar, pelo menos, desde essa altura (Fryer et al., 1995).

Os fluidos expelidos nestes vulcões de lama são caracterizados por elevado pH (até 12.5), e elevadas concentrações de metano e de hidrogénio, relativamente à composição à água do mar. Estes fluidos são frequentemente expelidos em exsurgências frias (*cold*

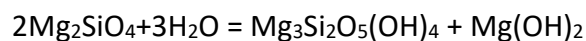
seeps) no topo dos vulcões de lama, muitas vezes sustentando comunidades microbianas e ecossistemas quimiosintéticos de megafauna (Fryer et al., 2018a).

Fluidos libertados da placa subductada assumiram o papel principal no metamorfismo do forearc das Marianas (Fryer, 2012). A possibilidade de metamorfismo generalizado da placa subductada e do forearc pode ajudar a explicar a aparente discrepância no volume de voláteis libertados pelo vulcanismo nas bacias do arco vulcânico e no *back arc versus* a introdução provável de voláteis no sistema como consequência da desvolatilização da placa subductada (Fryer, 2012).

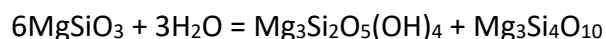
3. Serpentinização

Os *forearcs* das margens convergentes do Pacífico ocidental são caracterizados pela ocorrência de corpos serpentiniticos que formam montes submarinos de dois tipos: vulcões de lama serpentinizada e blocos tipo *horsts* serpentinizados.

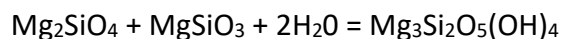
A serpentinização ocorre a temperaturas inferiores a 500°C, envolvendo a hidratação dos minerais máficos e ultramáficos, sendo um processo que pode formar três fases distintas: antigorite (400°C-600°C), lizardite (0°C-300°C) e crisótilo (que se forma principalmente a temperaturas mais baixas, em ambientes caracterizados por fluxos elevados de fluidos, sendo, no entanto, muito instável). É um processo cujo quimismo e mineralogia é fortemente dependente da temperatura, da pressão e da reatividade da sílica, entre outros fatores (Fryer, 2012). Minerais do grupo da serpentina são filosilicatos hidratados, principalmente, de magnésio e ferro, de composição geral: $(X_3[Si_2O_5](OH)_4$ em que $X = Mg, Fe, Ni, Mn, Al, Zn$) e que se formam pela hidratação de vários minerais abundantes em rochas básicas e ultrabásicas como os peridotitos mantélicos. O peridotito é uma rocha ultramáfica que contém mais de 40% de olivina $(Mg,Fe)_2SiO_4$. O peridotito pode ser também constituído por outras tipologias mineralógicas, tais como piroxenas, anfíbois, micas e feldspatos. No processo de serpentinização, por exemplo, o mineral olivínico magnésiano forsterite reage com a água, formando serpentina magnésiana e brucite $(Mg(OH)_2)$:



No processo de serpentinização da ortopiroxena magnésiana (enstatite), esta reage com a água e forma serpentina magnésiana e talco:

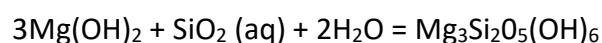


Peridotito que tenha na sua composição forsterite e enstatite pode reagir com a água e formar apenas serpentina:

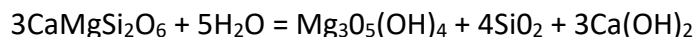


(Fryer, 2012)

Havendo uma fonte de sílica, a brucite pode reagir com a água, formando, novamente, serpentina:



Esta fonte de sílica pode, por exemplo, resultar da alteração da ortopiroxena do peridotito, da alteração da plagioclase em gabros ou pela hidratação do dióxido no peridotito para formar serpentina:

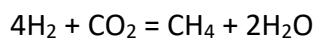


Esta reação produz sílica em abundância pela conversão da brucite em serpentina. No entanto, um dos seus produtos é também $\text{Ca}(\text{OH})_2$ abundante, hidróxido de cálcio, uma base forte. Esta reação pode explicar a razão pela qual a hidratação do peridotito produz fluidos fortemente alcalinos que, podem alcançar um pH de 12 (Frost and Frost, 2014).

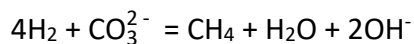
A maioria das olivinas dos peridotitos do *forearc* das Marianas contêm ferro em quantidades de cerca de ~ 10 mol%. O membro final de ferro da série da olivina (faialite) vai reagir com a água para produzir magnetite (Fe_3O_4), aumentando a reatividade da sílica das soluções e libertando hidrogénio:



O hidrogénio assim produzido vai interagir com o dióxido de carbono libertado pela placa subductada, podendo formar metano abióticamente:



Em ambiente de pH elevado:



(Fryer, 2012)

O hidrogénio libertado durante a serpentinização é de extrema importância para a emergência e para sustentar atividade biológica, uma vez que atua como fonte de energia para o metabolismo (Corliss et al. 1981; Kelley et al. 2005; Russell, 2007, apud (Müntener, 2010) mas pode, a altas temperaturas, combinar-se com o CO_2 e formar, abioticamente, compostos orgânicos como hidrocarbonetos e ácidos gordos através da síntese do tipo Fischer-Tropsch (Holm and Charlou 2001; Russell 2007, apud (Müntener, 2010). No entanto, a eficiência destes processos depende da formação concomitante de magnetite e dos elos Fe-Ni, que agem como catalisadores para aumentar a produção de hidrogénio, metano e hidrocarbonetos superiores (Müntener, 2010). Frost & Beard (2007) argumentaram que o processo de serpentinização nas Marianas, é principalmente controlado por uma baixa reatividade de sílica incitando a hidratação inicial da olivina para serpentina e brucite sem a produção de magnetite (ou libertação de H_2). No entanto, outras reações envolvem a serpentinização dentro de veios em desenvolvimento

e a formação de magnetite. Baseado no potencial de troca dos iões, Evans (2008) sugere uma maior e mais variável componente de ferro férrico na lizardite no início da serpentinização poderia explicar uma falta inicial de formação de magnetite, o que também iria impedir a libertação de H_2 . O autor sugere que o processo da serpentinização pode ser controlado fundamentalmente pelo fluxo de fluido hidratante. Nos montes submarinos das Marianas, existe um grande abastecimento de fluido, desse modo, a produção de hidrogénio é provável que ocorra durante a serpentinização do manto do *forearc* (Fryer, 2012).

Estes fluidos são, presumivelmente, derivados da placa descendente, através de uma série de reações de desidratação (Fryer and Fryer, 1987; Peacock, 1990; Mottl, 1992, apud Fryer, 2012). O fluxo que flui através da região do *forearc* é, então, controlado, em parte, pelo metamorfismo dos materiais da zona de supra subducção e também, através da migração e o escape associado a vulcões de lama e a fraturas (Fryer et al., 1995)

Hyndman & Peacock, 2003 sugeriram que a quantidade de fluido proveniente da placa subductada seria suficiente, ao longo de várias dezenas de milhões de anos, para serpentinizar toda a superfície do manto do *forearc* das Marianas (Fryer, 2012). Adicionalmente, Tibi et al., 2008 sugerem que a zona generalizada de baixa velocidade de propagação das ondas sísmicas no *forearc* das Marianas é o resultado da serpentinização generalizada e do predomínio de serpentinitos no *forearc* (Fryer, 2012). A maior parte dos clastos recolhidos durante as campanhas do *Ocean Drilling Program* (ODP) Legs 125 e 195 no topo dos montes submarinos serpentinizados das Marianas indicaram a predominância de rochas altamente serpentinizados. Há, no entanto, alguns clastos relativamente frescos de peridotito recolhidos tanto em perfurações como em dragagens nos flancos dos vulcões de lama e nas escarpas de falhas que expõem peridotitos (Bloomer 1983; Fryer 1992, 1996; Michibayashi et al. 2007, apud Fryer, 2012), sugerindo que a serpentinização pode estar localizada em redor das falhas ou das condutas dos vulcões de lama e que a serpentinização pode não ser ubíqua a todo o manto do *forearc* das Marianas.

Tem havido um grande progresso ao longo dos últimos anos na investigação dos mecanismos pelos quais a serpentinização evolui (McCollom and Bach, 2009, apud Müntener, 2010), nomeadamente, abordagens nas quais se determinam a influência do CO_2 dissolvido na taxa de serpentinização, que incluem ensaios hidrotermais (Jones et al., 2010, apud Müntener, 2010). Os resultados indicam que o ferro ferroso é mais rapidamente incorporado nos carbonatos do que oxidado para formar magnetite, com a relevante consequência de que a taxa de produção de hidrogénio e metano é menor do que em fluidos puros de H_2O . Por outro lado, as rápidas taxas de carbonatação apoiam cálculos anteriores de que a carbonatação da olivina a temperaturas abaixo dos $250^\circ C$ é

pelo menos uma ordem de magnitude mais rápida do que a serpentinização (Kelemen and Matter, 2008, apud Müntener, 2010).

O processo de serpentinização pode ser dividido em oito tipos, caso as condições em que ocorre envolvam, ou não, aumentos na temperatura, a presença significativa de cisalhamento e a nucleação da antigorite. São reconhecidos três regimes principais de temperatura que correspondem aos diferentes estádios de estabilidade dos minerais de serpentina e brucite. Estes regimes permitem a sistematização de diferentes conjuntos de texturas e minerais, associados a diferentes condições *redox* durante a serpentinização, sendo diferentes as condições necessárias para a formação de depósitos de asbesto à base de crisótilo (Wicks and Whittaker, 1977). Tendo em conta esta classificação, Wicks and Whittaker, 1977 classifica a textura dos serpentinitos do *forearc* das Marianas como sendo do tipo de veios com forma não asbestiforme – preenchimento de fissuras. Em veios deste género, as amostras podem ser pseudofibrosas, colunadas, bandadas ou maciças, podendo aparecer com um tom verde forte de brilho resinoso ou terroso, variando de tonalidade branca a preta. Este tipo de serpentinização tanto pode ocorrer em fraturas que não sofrem nenhum tipo de movimento, como em fraturas que estão sob forças de cisalhamento consideráveis. Ao longo dos anos foi observada uma grande variedade de tipologias das ocorrências de serpentina com variadas combinações e características texturais. Assim, tem-se vindo a considerar que a serpentina formada em veios que não indicam nenhum tipo de movimentação, apresentam um desenvolvimento textural mais complexo, podendo, raramente, apresentar cristais bem formados de lizardite. Pelo contrário, a serpentina que se forma em fraturas que sofreram movimentos cisalhantes significativos, geralmente, é menos complexa.

Tendo em conta o enquadramento tectónico regional, as amostras tratadas nesta dissertação estão inseridas no processo 5 ou 6 de serpentinização descritos por (Wicks and Whittaker, 1977) em que ambos ocorrem aquando a ascensão da temperatura e a ausência da nucleação da antigorite (uma vez não existirem o tipo de temperaturas necessárias para que tal ocorra no local em estudo). No processo 5 a ascensão da temperatura ou produz a recristalização da lizardite e brucite, ou a serpentinização de minerais primários residuais para formar texturas não pseudomórficas de crisótilo \pm lizardite \pm brucite com veios de mineralogia semelhante associados em regimes de maior temperatura. Olivina residual pode também ser serpentinizada para texturas pseudomórficas de crisótilo \pm brucite. Texturas não pseudomórficas e veios associados de lizardite com multicamadas, sem a presença de crisótilo são uma pequena variação deste tipo. O processo 6 é semelhante ao processo 5, no entanto ou há a formação de crisótilo \pm lizardite \pm brucite, ou, menos frequentemente, lizardite com multicamadas \pm brucite, texturas foliadas não pseudomórficas e veios. Neste processo existe a presença de cisalhamento substancial, ao contrário do que acontece no processo 5.

Vulcanismo de Lama e Autigenismo

3.1. Vulcões de Lama

Grandes vulcões de lama serpentinizada surgem na placa superior do *forearc* das Marianas. Os fluidos provenientes da placa descendente (placa do Pacífico) hidratam (serpentinizam) o manto do *forearc* levando a que se formem *mud breccias* (brechas de lama) serpentinizadas com clastos de fragmentos de rocha de litologias variadas e fluidos (fases líquidas e ou gasosas) que ascendem, ao longo de falhas, que constituem as condutas de migração e ascensão desde o canal de subducção, até ao fundo oceânico. A extrusão deste material ocorre sob a forma de escoadas cuja acumulação forma montes submarinos de forma cônica, os vulcões de lama serpentinizada das Marianas.

Os vulcões de lama serpentinizada do *forearc* das Marianas, não serão as únicas ocorrências em margens de placas convergentes ao longo da história geológica no entanto, parecem ocorrer apenas sob determinadas condições geológicas, sendo os únicos que se conhecem ativos atualmente (Fryer, 1996). As escoadas de lama serpentinizada que se formam na estrutura dos edifícios dos vulcões de lama são constituídas por uma matriz fina com clastos ou fragmentos de rochas que atravessam o canal de ascensão da lama e que geralmente correspondem a fragmentos de peridotito mantélico serpentinizado.

Cintando Ribeiro et al., 2010, vulcões de lama são construções sedimentares resultantes da extrusão à superfície da terra ou dos fundos oceânicos de brechas de lama, que consistem numa mistura de sedimentos fluidificados, composta maioritariamente por argilas, fluidos ricos em hidrocarbonetos (principalmente metano), e clastos provenientes das camadas sedimentares atravessadas pelos fluidos durante a sua ascensão, vulgarmente utilizando falhas e fraturas pré-existentes (Ivanov et al., 1996, apud Ribeiro et al., 2010). A ascensão do material dos vulcões de lama é considerada como sendo rápida, devido às elevadas pressões nos sedimentos carregados de gás e água em profundidade, por efeito da pressão dos sedimentos sobrejacentes ou por ações tectónicas (Brown, 1990). A morfologia dos vulcões de lama depende principalmente da frequência e carácter da sua atividade e da viscosidade do material estruído. Segundo a maioria dos autores, os ambientes tectónicos do tipo margens convergentes, as margens passivas com altas taxas de sedimentação e margens como os sistemas petrolíferos são os ambientes típicos onde existe uma maior probabilidade de formação de vulcões de lama submarinos. A atividade recente de um vulcão de lama submarino pode ser identificada pela emissão de fluidos (bolhas de gás, por exemplo), ausência de uma camada hemipelágica sobre a brecha de lama e/ou a presença de comunidades quimiossintéticas associadas.

Os vulcões de lama são manifestações da migração e extrusão natural de fluidos à superfície da Terra. Muitas vezes, incluída na lama ocorrem clastos de rochas que variam

entre milímetros a 10 ou mais metros. Estes clastos podem ser de variadas litologias e são derivados das paredes das condutas pelas quais a mistura fluida passou no seu caminho em direção à superfície sobre pressurizada. O material estruído forma estruturas características isométricas a alongadas que variam tanto em forma como em tamanho (de dezenas de metros quadrados a 100 km²), compostas por brechas de lama que contrastam acentuadamente com os sedimentos vizinhos hospedeiros. No entanto, como já afirmado anteriormente, os vulcões de lama não são simplesmente estruturas topográficas (Dimitrov, 2002), correspondem a um processo genético de uma estrutura extrusiva de escape de fluidos bem tipificado de acordo com o descrito acima.

Por vezes, os vulcões de lama são equiparados a diapiros de lama ou de argila. Diapiros são domos ou antecâmaras produzidas por deformações plásticas ou fluxos de sedimentos de granulometria fina, que podem deformar ou produzir a rutura das rochas sobrejacentes, mas em que não ocorre a extrusão de material à superfície. De facto, muitos vulcões de lama são desenvolvidos na crista de diapiros de lama, mas também, muitos deles não têm qualquer relação com estruturas diapíricas. Contudo, os diapiros de argila têm, provavelmente, o mesmo mecanismo de formação, só que não furam totalmente a camada de sedimentos, ascendendo somente até um nível a baixo da superfície. Se um diapiro alcançar a superfície durante o seu desenvolvimento, devido à natureza plástica e até semilíquida das rochas constituintes, este irá formar escoadas de argila ou lama, e consequentemente, será denominado de vulcão de lama (Dimitrov, 2002).

Os critérios pelos quais os vulcões de lama podem ser identificados no registo geológico incluem (Barber et al., 1986; Pickering et al., 1988; Orange, 1990, apud Dimitrov, 2002): a forma e a composição litológica do edifício (aproximadamente circular ou ligeiramente alongado, amplo e cilíndrico aquando uma vista em planta); a relação entre as rochas adjacentes (grande ângulo e contactos discordantes com a parede de formação da rocha); contraste de idade entre os constituintes mais antigos e paredes rochosas mais recentes); a natureza da matriz e rochas inclusas (razões clasto-matriz maiores; forma dos clastos e a sua relação com a matriz; concentração dos clastos no centro da formação); atividade marcada por eventos ou períodos de intensa atividade extrusiva intercalados por períodos de menor atividade ou mesmo inatividade (Dimitrov, 2002).

As erupções deste tipo de vulcanismo podem ser violentas, onde lama e cinzas podem ser lançadas até uma altura de poucos quilómetros. No entanto, a maioria dos vulcões de lama são, aparentemente, calmos, crescendo e expandindo através da saída massiva, gradual e progressiva de material semilíquido denominado de brecha de vulcanismo de lama (*mud breccia*) ou “melange diapírica” (Barber et al., 1986). A brecha de vulcanismo de lama é composta por uma matriz de lama (assim como 99% do seu volume), que suporta uma quantidade variável de clastos de rocha caoticamente distribuídos, desde

angulosos a arredondados. Como mencionado anteriormente, estes clastos são derivados de rochas pelas quais a lama passou no seu caminho para a superfície. Normalmente a brecha de vulcanismo de lama, é estruída através de um canal ou chaminé de alimentação principal denominado canal central ou canal alimentador (“*central channel*” ou “*feeder channel*”) (Fig. 5).

Os vulcões de lama à superfície apresentam geralmente um edifício cónico, cujo centro corresponde ao centro da chaminé de alimentação e que normalmente corresponde ao topo do edifício. É a partir deste topo que se dá a extrusão das lamas vulcânicas, sendo o vulcão formado pela acumulação das sucessivas escoadas de brecha de lama (Fig. 5). Geralmente o topo dos vulcões de lama correspondem aos locais com atividade extrusiva mais intensa não só de material sólido, mas principalmente de material líquido e gasoso. Os topos dos vulcões de lama são geralmente caracterizados pela ocorrência de uma superfície plana de material mais fluído formando morfologias típicas de caldeiras ou crateras. Estruturas de menores dimensões, tais como *gryphons*, *mud pools* e *salses*, podem ocorrer quer na caldeira, quer nos flancos dos vulcões de lama e correspondem a estruturas secundárias ou satélite, onde ocorrem extrusões de material mais fluído e de ocorrência mais efémera (Milkov, 2000; Dimitrov, 2002).

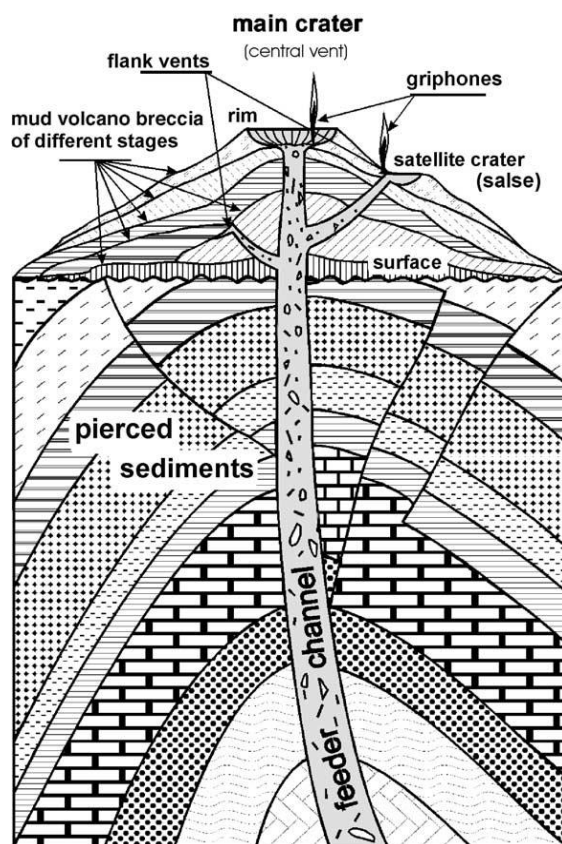


Fig. 5 -Estrutura básica e principais elementos de um vulcão de lama cónico (Dimitrov, 2002)

Os vulcões de lama (não serpentinizada) estão irregularmente implementados em cinturas que geralmente coincidem com áreas de limites de placas ativos e zonas de atividade orogénica recente (Dimitrov, 2002). Mais de metade do número total dos vulcões de lama está localizado ao longo do cinturão ativo Alpino-Himalaiano onde há cerca de 650 exemplares terrestres e pelo menos 450 exemplares proeminentes *offshore*. Existem relatos recentes de vulcões de lama no Golfo do México (MacDonald et al., 2000, apud Viola, 2012), no *offshore* da Nigéria (Graue, 2000, apud Viola, 2012), no sul do Mar Cáspio (Voitov, 2001, apud Viola, 2012), no sudoeste da margem continental africana (Ben-Avraham et al., 2002), no norte dos Apeninos de Itália (Capozzi and Picotti, 2002, apud Viola, 2012), na Sicília (Etiope et al., 2002), no ocidente do mar Mediterrâneo (Sautkin et al., 2003, apud Viola, 2012), no Golfo de Cádiz (Pinheiro et al., 2003, Somoza et al., 2003, Van Rensbergen et al., 2005; Van Rensbergen et al., 2005, apud Viola, 2012), na Roménia oriental (Etiope et al., 2004, apud Viola, 2012), no Este do Mar da China (Yin et al., 2003, apud Viola, 2012).

O estudo do vulcanismo de lama marinho é de enorme interesse uma vez este fornecer informação preciosa sobre as unidades em profundidade que são inacessíveis através de perfuração; pode constituir uma fonte de energia, visto que nos vulcões de lama pode ocorrer acumulação de hidratos de gás e, ainda, pelo facto dos vulcões de lama poderem vir a ter uma importante contribuição nas alterações climáticas pela libertação de gases com efeito de estufa como o metano (Mhammedi et al., 2008).

3.1.1. Vulcões de Lama Serpentinizada

Os vulcões de lama serpentinizada do *forearc* das Marianas são os maiores vulcões de lama encontrados na Terra, encontrando-se, pelo menos, 19 destas estruturas ativas. O seu enquadramento adjacente ou no topo de escarpas de falhas de *Horsts* no *forearc* está provavelmente relacionada com a extensão regional e deformação tectónica vertical existente no local.

As escoadas de lama serpentinizada nestes vulcões incluem clastos serpentinizados de rochas do manto e da crosta do *forearc*, materiais subductados da placa do Pacífico, uma matriz de lamas serpentinizadas e fluidos de formações a grandes profundidades (Fryer et al., 2018a).

Os vulcões de lama Conical e o South Chamorro são os que se encontram mais distantes da fossa das Marianas – o primeiro a 86 km e o segundo a 76 km - tendo sido amostrados durante os Legs 125 e 195 do *Ocean Drilling Program*, respetivamente. Os resultados da amostragem destes dois montes submarinos indicam que estes vulcões de lama providenciam um registo de como a subducção afeta a libertação de fluidos no canal de subducção e fornecem informação que permite caracterizar a composição dos fluidos

ascendentes, a hidratação do manto, e a paragénese metamórfica da litosfera oceânica subductada. A informação obtida com o estudo destes dois vulcões permitiu constranger a pressão, a temperatura, a composição dos fluidos e dos materiais provenientes do canal de subducção, a profundidades superiores a 19 km (Fryer, 2012). Entender estes processos é de grande importância para elucidar à cerca dos fatores que controlam a sismicidade em margens convergentes, processos tectónicos e de génese de magma em arcos vulcânicos e em áreas de *backarc*, fluxos de fluidos e de materiais, e a natureza e variabilidade de condições ambientais que impactam comunidades microbianas de sub fundo oceânicas (Fryer et al., 2018a).

Os vulcões de lama sedimentares observados em margens convergentes normalmente alcançam um tamanho máximo de algumas centenas de metros em altura e até 10 km em diâmetro (e.g., Kopf et al. 2010, apud Fryer, 2012). Os vulcões de lama do *forearc* das Marianas chegam a ter 2,5 km de comprimento e 50 km de diâmetro (Fryer et al. 1990, Fryer 1992, apud Fryer, 2012). Formam-se estruturas carbonatadas em forma de chaminé nos montes submarinos a mais de 55 km da fossa (Fryer et al. 1990, Fryer 1992, apud Fryer, 2012), e formam-se chaminés mais pequenas de brucite nos montes submarinos que se encontram mais perto da fossa (Fryer, 2012).

Os vulcões de lama serpentinizada que se localizam a mais de 55 km da fossa (Fryer et al. 1990, Fryer 1992, apud Fryer, 2012) são caracterizado pela ocorrência à sua superfície de chaminés carbonatadas, enquanto que na superfície dos vulcões localizados mais perto da fossa (Fryer, 2012) ocorrem nos locais de *seepage* mais intenso de fluidos, não chaminés carbonatadas mas chaminés mais pequenas de brucite (Fryer, 2012).

Ao longo do tempo de vida destes edifícios ocorre deformação em resposta à gravidade e, segundo Oakley et al. (2007), com ocorrência de processos de colapso gravitacional dos mesmos. Essencialmente, esta deformação tende a aumentar e a expandir lateralmente os vulcões de lama e, além do mais, estes deformam os sedimentos circundantes do *forearc* provocando a formação de depressões em redor da sua base, os chamados fossos (*moats*) (Fryer, 2012).

3.2. Carbonatos

Um carbonato é qualquer membro da família dos minerais que contenha o ião carbonato (CO_3^{2-}) como base estrutural e como unidade composicional. Os carbonatos estão entre os minerais mais abundantes na crosta terrestre. A estrutura cristalina de muitos minerais carbonatados reflete a simetria trigonal do ião carbonato, que é composta por um átomo de carbono central localizado num triângulo equilátero de átomos de oxigénio. Este grupo aniónico, geralmente, ocorre em combinação com cálcio, sódio, urânio, ferro, alumínio, manganês, bário, zinco, cobre, chumbo ou com terras raras. Os carbonatos tendem a ter uma menor dureza, são solúveis em ácido clorídrico e têm uma clara anisotropia em muitas das propriedades físicas (i.e. alta birrefringência) como resultado da estrutura planar do ião carbonato. Ocorrem em sedimentos e em organismos três polimorfos de CaCO_3 , dois dos quais são a calcite romboédrica (mais abundante e termodinamicamente mais estável) e a aragonite de forma ortorrômbica (também abundante, mas 1,5 vezes mais solúvel que a calcite) (Aharon, 1993).

3.2.1. Calcite

A estrutura da calcite é normalmente descrita com referência à estrutura do cloreto de sódio, na qual o sódio e o cloro da halite são substituídos por átomos de cálcio e grupos de carbonato (CO_3), respetivamente (The Editors of Encyclopedia Britannica, 2018). Na sua estrutura (Fig. 7), a malha unitária encontra-se distorcida por compressão segundo o eixo ternário, originando uma malha romboédrica de faces centradas com α_{romb} 6,42 Å, α 101, 92°. A distorção do cubo é necessária para acomodar os grandes grupos planares (CO_3) que contém um ião de carbono no centro de um triângulo equilátero de oxigénios. Esta malha unitária contém, deste modo, 4CaCO_3 . Já a aragonite é ortorrômbica (Fig. 6) (Deer et al., 1996).

Geralmente, muitos catiões divalentes tendem a substituir parcialmente o cálcio na calcite. Nas calcites de ambiente sedimentar, é muito frequente a incorporação de Mg na rede da calcite dando origem a calcites magnesianas. O cálcio é frequentemente substituído por pequenas quantidades de Sr, embora o Sr seja menos abundante nas calcites do que nas aragonites, sendo o ião Sr^{2+} , de maiores dimensões, mais aceitável na estrutura da aragonite (Deer et al., 1996).

O polimorfismo calcite-aragonite acontece pelo facto de o raio do ião de cálcio estar muito próximo do valor limite para a transição do tipo de estrutura do carbonato romboédrico para a de carbonato ortorrômbico. A calcite é o polimorfo de baixa pressão. A alteração da calcite efetua-se principalmente por dissolução e substituição, devido à facilidade de solubilização em águas ligeiramente ácidas (Deer et al., 1996).

3.2.2. Aragonite

Assim como a estrutura da calcite, na estrutura da aragonite, o catião é rodeado por seis grupos carbonatados, o grupo CO_3 , no entanto, estes sofrem uma rotação sobre um eixo perpendicular ao seu plano e o catião é coordenado para nove átomos de oxigênio em vez de seis (The Editors of Encyclopedia Britannica, 2018).

A maior parte das aragonites são relativamente puras e estão de acordo com a fórmula ideal. Muitas delas contêm pequenas, mas apreciáveis, quantidades de estrôncio (Sr), sendo os raios iônicos do Sr e do Ca muito semelhantes. A cristalização da aragonite é geralmente favorecida por temperaturas de 50-80°C e pela presença de sais de Sr, Pb ou Ba ou CaSO_4 em solução. A aragonite, carbonato menos frequente que a calcite, a temperaturas e pressões normais é metastável, e altera-se frequentemente para calcite. Foi sugerido que o estrôncio impede a alteração de aragonite para calcite em condições naturais, e que essa alteração só tem lugar quando a maior parte do estrôncio é removido. A precipitação primária de CaCO_3 a partir da água do mar também ocorre sob a forma de aragonite, dando origem às vasas de aragonite (Deer et al., 1996).

3.2.3. Carbonatos Autigénicos

A formação de carbonato no oceano é um poderoso processo sedimentar que anualmente remove do ciclo de carbono cerca de 1 Gt de CaCO_3 (Lisitsyn, 1978, apud Lein, 2004). Este processo mantém em equilíbrio o balanço de dióxido de carbono do sistema litosfera-oceano-atmosfera e o balanço global de cálcio (Lein, 2004).

O termo carbonato autigénico refere-se a qualquer mineral de carbonato que é precipitado inorganicamente *in situ* na interface sedimento-água ou na água intersticial dos sedimentos (Schrag, 2013). No oceano moderno, a maioria dos carbonatos autigénicos é formada em sedimentos como resultado do aumento de alcalinidade devido a reações diagenéticas - normalmente, aquelas que reduzem o sulfato ou ferro férrico. O resultado é a supersaturação de minerais carbonatados, incluindo calcite, dolomite ou siderite. A precipitação de pirite pode, também, ser uma importante fonte de alcalinidade que aumenta as fases de precipitação de carbonatos autigénicos. Uma vez que a maioria da redução do ferro e do sulfato ocorre através da oxidação do metano (oxidação anaeróbia do metano) ou do carbono orgânico, o carbono inorgânico dissolvido (DIC – *dissolved inorganic carbon*) do qual os carbonatos autigénicos se formam, é, geralmente, pobre em ^{13}C . No entanto, é possível o enriquecimento em ^{13}C se a precipitação do carbonato ocorrer em profundidade na coluna sedimentar, onde a metanogénese aumenta os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do DIC (Schrag, 2013).

Os carbonatos autigênicos oceânicos são classificados de acordo com a origem da fonte de carbono do carbonato usando uma complexa metodologia que inclui métodos de petrografia sedimentar, mineralogia, geoquímica isotópica, e microbiologia. São formados a várias profundidades, variando de vários metros a 3400 metros e em diferentes ambientes climáticos como em zonas polares e em trópicos (Lein, 2004).

A calcite-Mg (proto-dolomite) e a aragonite são predominantes entre os carbonatos autigênicos. Todos eles são pobres em isótopos pesados de carbono ^{13}C e enriquecidos em isótopos pesados de oxigênio ^{18}O , indicando o fracionamento biológico dos isótopos durante a formação dos carbonatos (Lein, 2004).

Segundo (Lein, 2004) de acordo com a fonte de carbono, os carbonatos podem ser, então, divididos em quatro grupos principais:

1. Carbono orgânico dos sedimentos de fundo;
2. Carbono proveniente do metano, incluindo os subtipos:
 - a. Carbono diagenético;
 - b. Carbono termogénico;
 - c. Carbono termogénico + hidrotermal;
3. Carbono proveniente do metano hidrotermal;
4. Carbono ΣHCO_3^- na água do mar e nos fluidos hidrotermais.

Os carbonatos autigênicos do tipo I e II são os mais vastos no oceano. Todos os tipos de carbonatos autigênicos são formados com uma obrigatória participação de micro organismos, dentro dos quais os mais importante são os vários grupos de sulfato redutores e metanotróficos (*archaea* e *bacteria*) (Lein, 2004).

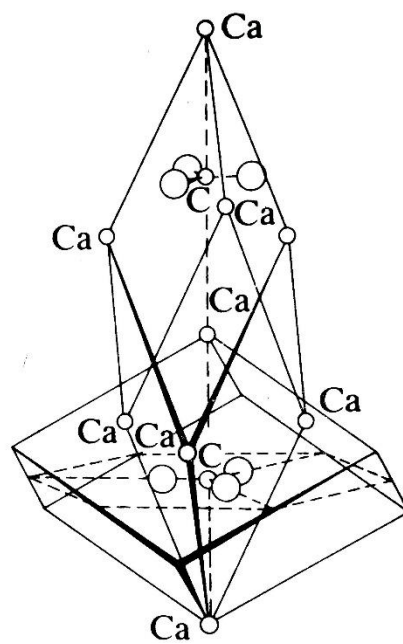


Fig. 7 – Estrutura da Calcite (Edwald, P. P. & Hermann, C., 1931, *Strukturbericht* 1913-28)

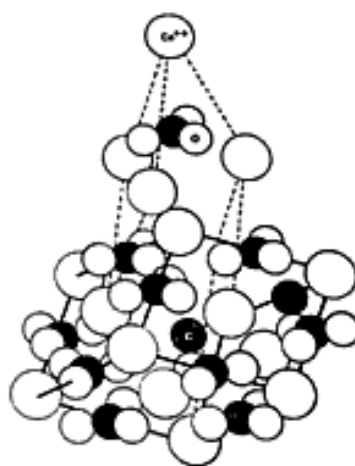


Fig. 6 – Estrutura da Aragonite ('William Pengelly Cave Studies Trust', 2018)

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Amostras IODP – Expedição 366

As amostras analisadas para a realização desta dissertação foram recolhidas durante a expedição 366 do Programa Internacional de Descobrimento do Oceano - IODP (*International Ocean Discovery Program*), realizada com o Navio de Perfuração JOIDES *Resolution*, que teve como principal objetivo estudar os vulcões de lama no *forearc* das Marianas. Nesta expedição foram perfurados e amostrados 4 vulcões de lama entre os quais vulcão de lama do monte submarino Yinazao, onde foram realizados os sites U1491 e U1492 (Fig. 8, Fig. 9, Tab. 2) que foram analisados neste projeto.

Foram por mim processadas e analisadas 134 amostras destes sites, no laboratório de sedimentologia marinha da Divisão de Geologia Marinha e Georecursos do Instituto Português do Mar e Atmosfera, em Algés.

A expedição 366 do IODP realizou-se no *Forearc* das Marianas com o objetivo de investigar a natureza dos processos geológicos que ocorrem em margens de placas convergentes e que controlam processos como os ciclos geoquímicos, a sismicidade e a atividade da biosfera em zonas de subducção e em zonas de supra-subducção da litosfera. Apesar de não haver tecnologia suficiente que permita a amostragem direta do canal de subducção, os vulcões de lama serpentinizada desta região proporcionam um meio de acesso aos materiais dessa zona. Nesta expedição foram amostrados três vulcões de lama serpentinizada com o intuito de comparar os resultados com os da perfuração a dois vulcões de lama previamente sondados ao longo da fossa e na zona do *forearc* mais próxima da fossa. Foram escolhidos três vulcões de lama: Yinazao, Fantangisña e Asùt Tesoro, localizados a distâncias entre os 55 e os 72 km da fossa das Marianas. Os cores foram recolhidos em locais ativos nos cumes dos vulcões e nos flancos, por forma a permitir a perfuração de diferentes escoadas.

Para além das operações de sondagem com recuperação de testemunho, a expedição 366 focou-se também no revestimento dos furos para futura instalação de observatórios de variação da pressão e amostragem de fluidos intersticiais e medição de propriedades físicas e químicas.

Nos três vulcões de lama perfurados, foi recuperado material de cada site nos cumes e flancos respetivos, com o auxílio de uma variedade de tecnologias de perfuração desenhadas para um maior aproveitamento do mesmo, uma maior penetração em materiais duros, ou o alcance da profundidade desejada.

Combinada com a informação dos Legs 125 e 195, os novos dados da Expedição 366 providenciam um *continuum* desde condições relativamente frias (80°C) e superficiais (~13 km) a profundidades dentro do canal de subducção perto da fossa, cujas condições rondam os 350°C e uma profundidade de ~19 km em locais que se encontram mais distantes da fossa.

4.1.2. Vulcão de Lama do Monte Submarino Yinazao

O monte submarino Yinazao (informalmente chamado de monte submarino Blue Moon) é um vulcão de lama de serpentizada que se encontra na borda oriental de um graben do *forearc*, a cerca de 55 km do eixo da fossa das Marianas (Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 e Tab. 1).

Dos três vulcões de lama perfurados na expedição, o monte submarino Yinazao é o que está situado mais perto da fossa (Tab. 1 e Fig. 8) e a placa subductada encontra-se aproximadamente a 13 km abaixo do seu cume (Oakley et al., 2007, 2008, apud Fryer et al., 2018a). Assim como muitos outros vulcões de lama de serpentizada na metade sul do *forearc* das Marianas, o monte submarino Yinazao está situado ao longo de uma zona de fragilidade na placa litosférica superior. A orientação da falha que controla o crescimento este edifício é de nordeste para sudoeste e intersecta uma outra falha de orientação de noroeste para sudeste imediatamente a sul. Uma característica primária do cume do monte submarino Yinazao é uma escarpa de falha com um rejeito máximo de 80 m que é colinear com a orientação nordeste-sudoeste da falha. A metade oriental do cume é mais plana, e a morfologia geral sugere um movimento lateral direito da falha com “*dip-slip*” para noroeste (Fryer et al., 2018a).

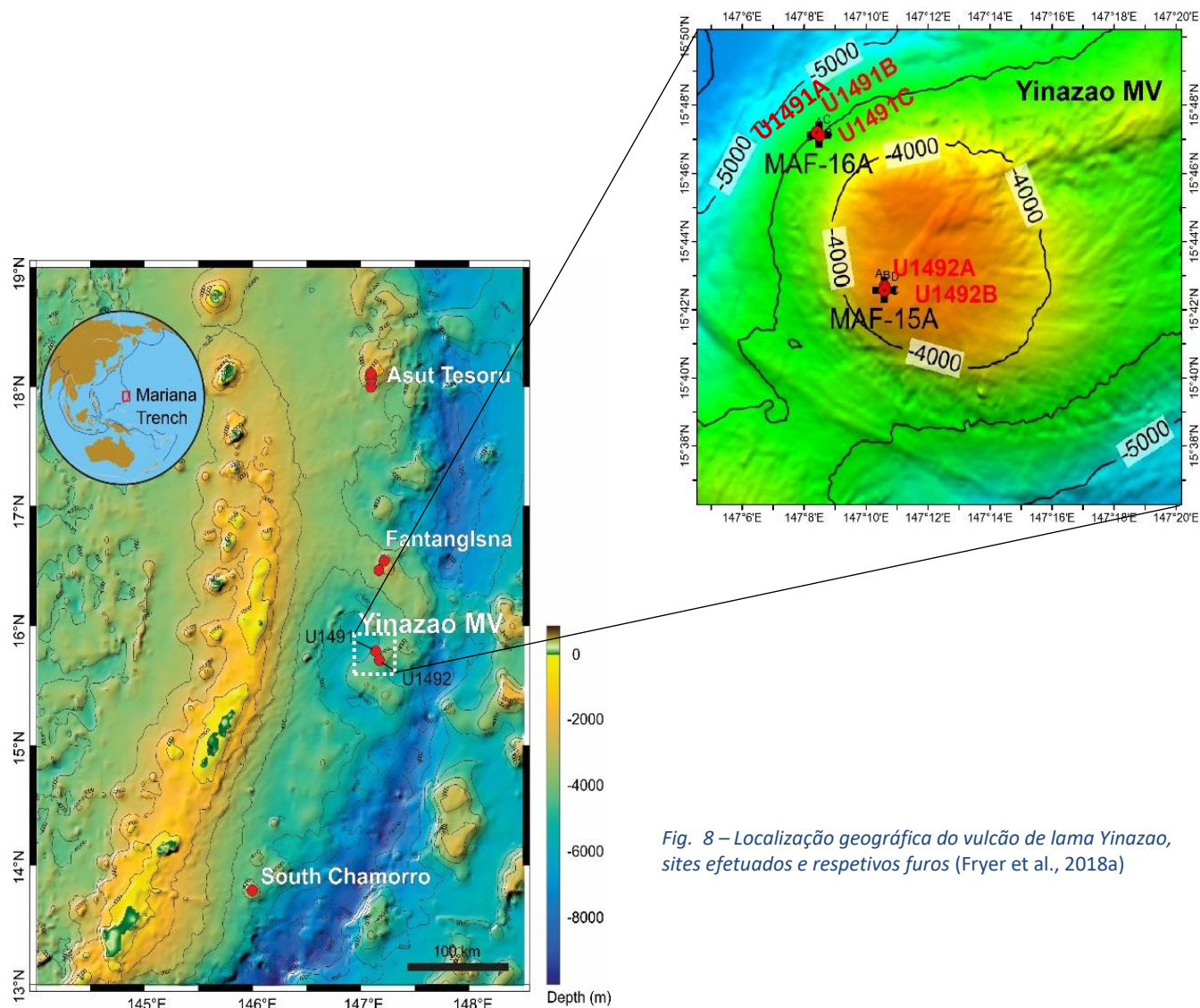


Fig. 8 – Localização geográfica do vulcão de lama Yinazao, sites efetuados e respectivos furos (Fryer et al., 2018a)

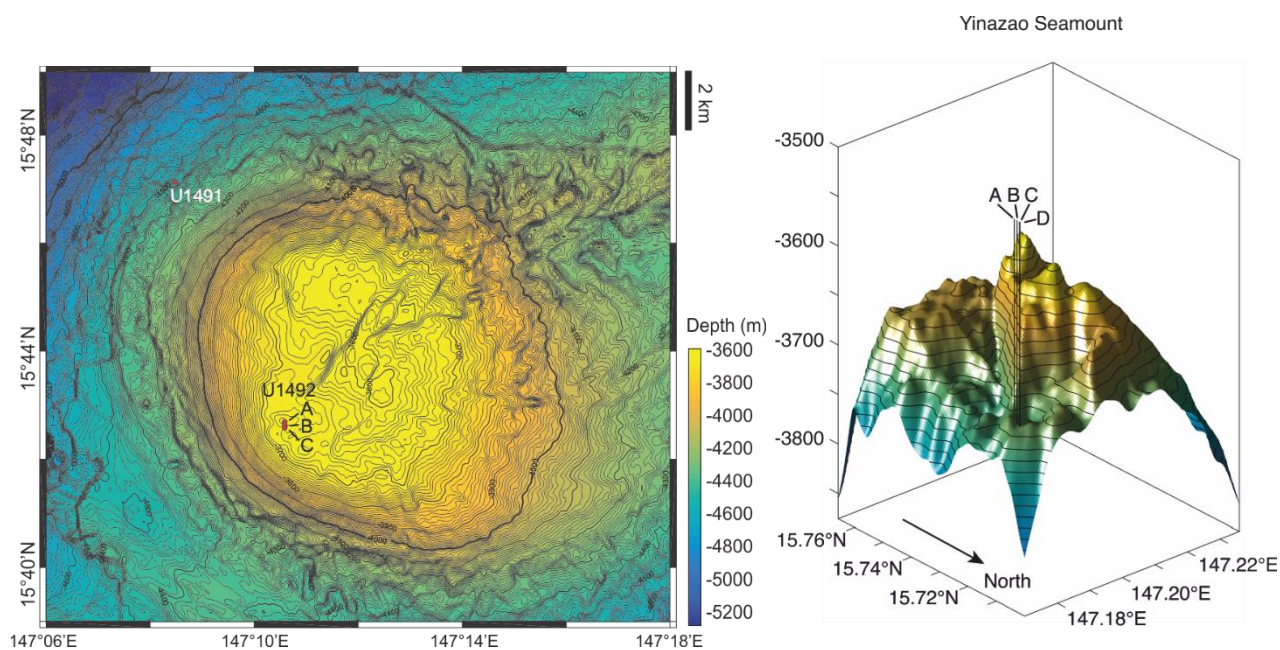


Fig. 9 - Topografia (à esquerda) e modelo 3D (à direita) do monte submarino Yinazao. Estão assinalados os Sites U1491 e U1492 (A, B e C), sites estudados nesta dissertação (Fryer et al., 2018a).

	Distance to trench (km)	Depth-to- slab (km)	Temperature of slab (°C)	Interstitial water pH	Interstitial water Ca (mM)	Interstitial water K (mM)
Yinazao	55	13	~80	11.2	64	~1

Tab. 1 - Principais características do vulcão de lama Yinazao. Estes dados foram obtidos da publicação (Fryer et al., 2018a)

Hole	Latitude	Longitude	Water depth (mbsl)	Cores (N)	Interval cored (m)	Core recovered (m)	Recovery (%)	Total penetration (m)	Time on hole (days)
U1491 A	15°47.1175'N	147°08.4909'E	4493.68	1	1.3	1.32	101.54	1.3	0.81
U1491 B	15°47.1176'N	147°08.4908'E	4492.48	5	19.4	18.98	97.84	19.4	0.68
U1491 C	15°47.1940'N	147°08.4119'E	4518.88	9	34.2	23.08	67.49	34.2	1.34
U1492 A	15°42.6775'N	147°10.6003'E	3656.58	9	38.3	38.49	100.5	38.3	1.72
U1492 B	15°42.6216'N	147°10.6011'E	3669.1	13	51.4	52.03	101.23	51.4	1.43
U1492 C	15°42.5590'N	147°10.6001'E	3666.47	30	139.1	71.35	51.29	139.1	3.36

Tab. 2 - Localização dos sites efetuados no vulcão de lama Yinazao e informação sobre os trabalhos de perfuração efetuados nos mesmos.

4.1.3. Site U1491

O site U1491 (Fig. 10) está localizado no flanco do monte submarino Yinazao. Este site foi escolhido para caracterizar a composição e a idade dos vários *mudflows* de serpentinitos para inferir sobre as condições de transporte e alteração no flanco intermédio. Neste site foram efetuados três furos: A, B e C. O furo U1491A (15°47.1175'N, 147°8.4909'E, profundidade da água: 4494 m), foi perfurado com um *advanced piston corer* (APC) (ver Fryer et al., 2018b para detalhes dos equipamentos de perfuração). No furo U1491B (Latitude:15°47.1176'N, Longitude:147°8.4908'E, profundidade da água: 4493 m) recuperaram-se um total de 19,4 metros de carote com recurso também ao amostrador APC. O furo U1491C (Latitude:15°47.1940'N, Longitude:147°8.4119'E, profundidade da água: 4519 m), localizado 200 m a noroeste do furo B, e teve uma recuperação de 24,72 m, tendo sido amostrado com APC, com *Half-Length Advanced Piston Corer* (HLAPC) e com *Extended Core Barrel* (XCB) (Fryer et al., 2018b).

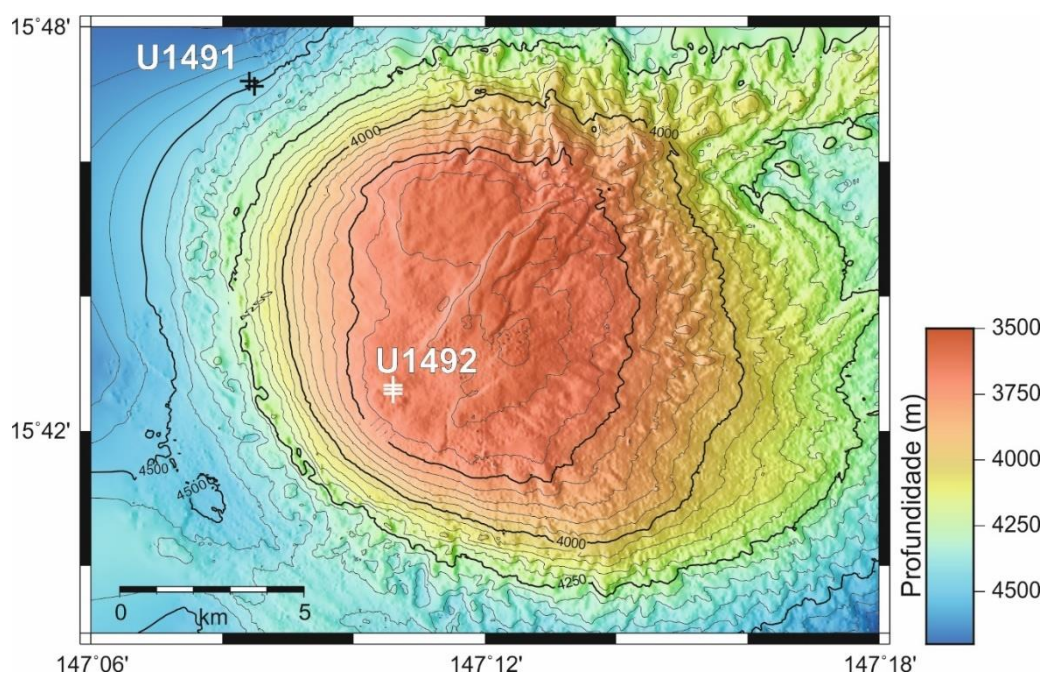


Fig. 10 – Localização dos Sites do IODP U1491 e U1492 no vulcão de lama Yinazao (modificado por (Fryer et al., 2018a))

4.1.4. Site U1492

O site U1492 (Fig. 10) está localizado na parte sudoeste da borda do cume do monte submarino Yinazao, ao longo de uma falha normal, onde há evidências do escape de água intersticial (Fryer et al., 2018c). Foram efetuados 3 furos com APC, na área da hipotética conduta: furos U1492A, U1492B e U1492C.

O furo U1492A (Latitude: 15°42.6775'N, Longitude: 147°10.6003'E, profundidade da água: 3656.58 m) permitiu a amostragem de duas unidades, num total 38,49 metros de espessura:

Unidade I

366-U1492A-1H-1, 0 cm, a 1H-3, 46 cm

Profundidade: 0–3,48 mbsf

Unidade II

Subunidade IIA

Intervalo: 366-U1492A-1H-3, 46 cm, a pelo menos 1H-3, 150 cm

Profundidade: 3,48–4,2 mbsf

Subunidade IIB

Intervalo: 366-U1492A-1H-4, 0 cm, a 9F-CC, 22 cm

Profundidade: 4,52–38,57 mbsf

O furo U1492B (Latitude: 15°42.6216'N, Longitude: 147°10.6011'E, profundidade da água: 3669.1 m) permitiu a recuperação de três unidades, num total de 51,43 metros de espessura:

Unidade I

Intervalo: 366-U1492B-1H-1, 0 cm, a 1H-1, 40 cm

Profundidade: 0–0,40 mbsf

Unidade II

Subunidade IIA

Intervalo: 366-U1492B-1H-1, 40 cm, a 1H-CC, 55 cm

Profundidade: 0,40–7,12 mbsf

Subunidade IIB

Intervalo: 366-U1492B-1H-CC, 55 cm, a 13F-CC, 27 cm (profundidade total)

Profundidade: 7,12–51,43 mbsf

Um total de 71,35 m de core foi recuperado do furo U1492C (Latitude: 15°42.5590'N, Longitude: 147°10.6001'E, profundidade da água: 3666.47 m). Os cores recuperados foram divididos. Este furo permitiu a recolha de duas unidades, sendo que a Unidade II também foi dividida em quatro subunidades:

Unidade I

Intervalo: 366-U1492C-1H-1, 0 cm, a 1H-1, 75 cm

Profundidade: 0–0,75 mbsf

Unidade II

Subunidade IIA

Intervalo: 366-U1492C-1H-1, 75 cm, a 4F-2, 151 cm

Profundidade: 0,75–11,83 mbsf

Subunidade IIB

Intervalo: 366-U1492C-4F-3, 0 cm, a 10X-CC, 20 cm

Profundidade: 11,83–33,80 mbsf

Subunidade IIC

Intervalo: 366-U1492C-11F-1, 0 cm, a 31X-CC, 26 cm

Profundidade: 37,60–129,66 mbsf

Subunidade IID

Intervalo: 366-U1492C-31X-CC, 26–62 cm

Profundidade: 129,66–130,02 mbsf

4.2. Métodos

4.2.1. Métodos Analíticos

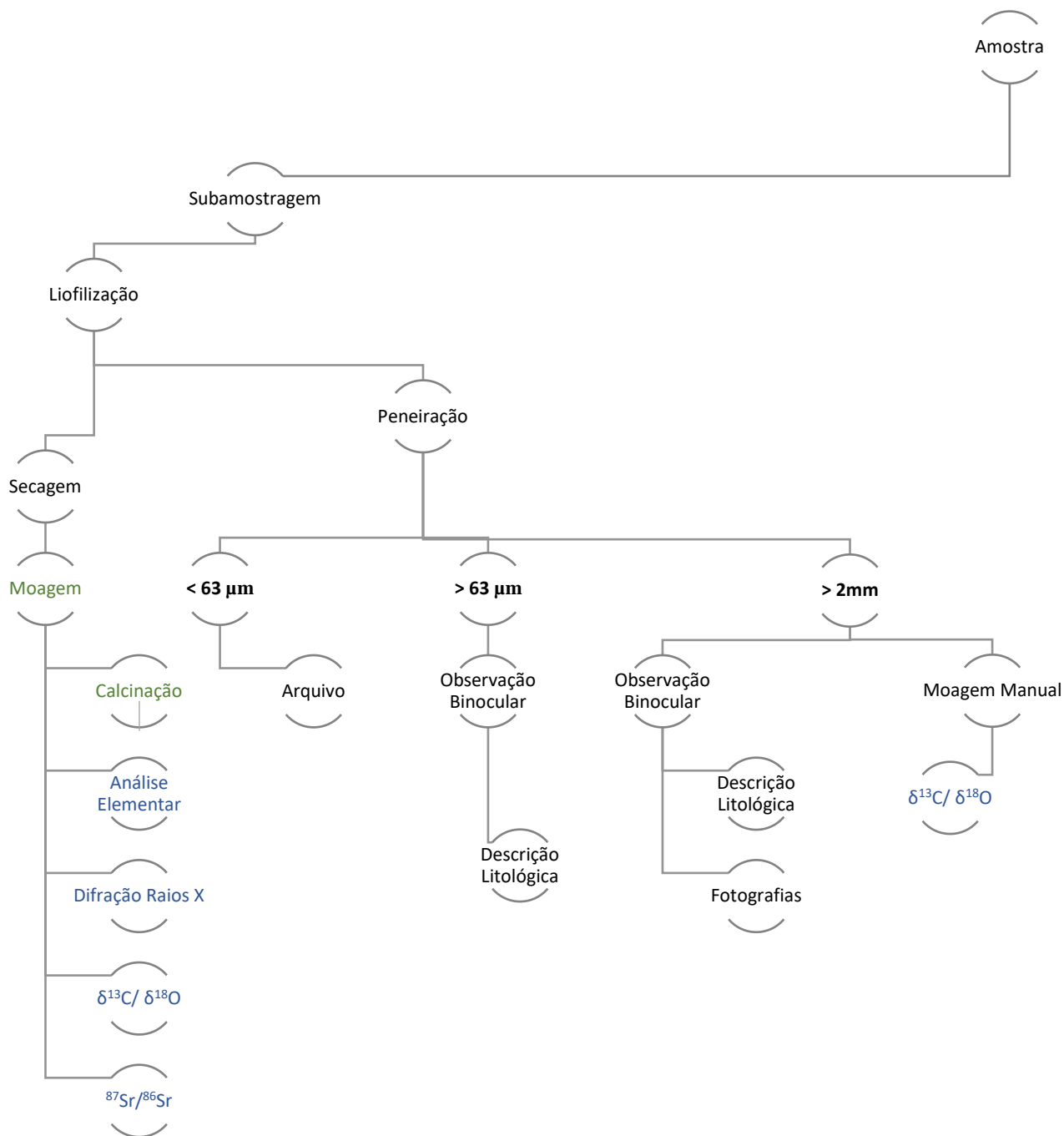


Fig. 11 – Esquema representativo da metodologia aplicada às amostras tratadas na presente dissertação.

A Fig. 11 sumaria a metodologia realizada para a obtenção dos resultados da presente dissertação de mestrado. Numa primeira fase, foram subamostradas 134 amostras provenientes da expedição 366 do IODP, sendo cada amostra dividida a meio para dois fins: liofilização e peneiração e posterior observação binocular; e secagem e moagem para análises químicas.

As amostras que foram liofilizadas, foram posteriormente peneiradas onde se obtiveram 3 conjuntos granulométricas da amostra inicial. A fração < 63 μm foi arquivada; a fração > 63 μm foi utilizada para observação binocular e consequente descrição litológica; e a fração > 2 mm que para além de ser utilizada para observação binocular e para registo fotográfico, em algumas amostras (com carbonatos) foi moída manualmente para medição de isótopos estáveis.

As amostras que foram secas foram moídas e utilizadas para análises químicas.

4.2.1.1. Procedimentos Laboratoriais

Todos os procedimentos laboratoriais foram realizados no laboratório de sedimentologia e micropaleontologia da Divisão de Geologia Marinha (DivGM) do IPMA de Algés, na qual foi desenvolvido o estágio curricular integrado na presente dissertação de mestrado. Neste laboratório tive a oportunidade de aprender várias técnicas laboratoriais de manuseamento e preparação de sedimentos marinhos, tais como:

- Subamostragem;
- Liofilização de amostras;
- Peneiração vias húmida e seca (com separação das frações de 2mm e 63 μm);
- Observação e fotografia à lupa binocular, com separação e identificação de diferentes tipologias mineralógicas;
- Tratamento de textura, que inclui ataque químico das amostras para remoção da matéria orgânica, lavagem da amostra e manuseamento do aparelho Coulter (*Laser diffraction particle size analyzer*);
- Preparação de amostras carbonatadas para análise de isótopos estáveis de carbono e oxigénio;
- Preparação de amostras para difração de raios-X e posterior interpretação dos difractogramas e quantificação da mineralogia presente.
- Moagem com o auxílio de micro moinho planetário Pulverisette 7 Classic Line da marca Fritsch com posterior calcinação;
- Medição do conteúdo de carbono, azoto, hidrogénio e enxofre em medidor elementar da marca LECO (TruSpec CHNS Micro) e posterior cálculo do conteúdo de Carbono Orgânico.

A descrição minuciosa dos procedimentos laboratoriais de subamostragem, moagem, calcinação e peneiração, por mim efetuados aquando a preparação das amostras para análise química e para observação binocular, encontra-se explanada no ANEXO I.

4.2.2. Análises Químicas

As amostras previamente moídas foram submetidas às seguintes análises químicas:

- a. Análise elementar – Determinar o conteúdo em carbono orgânico e o conteúdo de carbonato;
- b. Difração de Raios X – Determinar a mineralogia;
- c. Isótopos
 - i. $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ - investigar a temperatura de formação e a fonte do carbono nos carbonatos autigénicos;
 - ii. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – Inferir sobre a fonte de carbono nos carbonatos autigénicos

A análise elementar foi por mim realizada no laboratório de sedimentologia e micropaleontologia da Divisão de Geologia Marinha (DivGM) do IPMA de Algés, assim como a análise da razão isotópica $^{17}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, realizada no laboratório de geologia isotópica, da Universidade de Aveiro.; a difração de Raios X foi realizada no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro; e a análise isotópica de $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ foi realizada no centro MARUM, na Universidade de Bremen.

Amostra	ID Amostra	Profundidade Absoluta (m)	Latitude	Longitude	Amostra	ID Amostra	Profundidade Absoluta (m)	Latitude	Longitude
MF # 1	U1491A 1H-1W (18-20) cm	4493,86	15,7852916667	147,1415150000	MF # 50	U1492A 1H-1W (18-20) cm	3656,76	15,7112916667	147,1766716667
MF # 2	U1491A 1H-1W (25-27) cm	4493,93			MF # 52	U1492A 1H-1W (44-46) cm	3657,02		
MF # 3	U1491A 1H-1W (40-42) cm	4494,08			MF # 53	U1492A 1H-2W (20-22) cm	3658,29		
MF # 4	U1491A 1H-1W (82-84) cm	4494,5			MF # 54	U1492A 1H-2W (30-32) cm	3658,39		
MF # 5	U1491A 1H-1W (96-98) cm	4494,64			MF # 56	U1492A 1H-2W (87-88) cm	3658,96		
MF # 6	U1491A 1H-1W (118-120) cm	4494,86			MF # 57	U1492A 1H-3W (39-40) cm	3659,99		
MF # 7	U1491B 1H-1W (30-32) cm	4492,78	15,7852933333	147,1415133333	MF # 58	U1492A 1H-3W (52-53) cm	3660,12	15,7103600000	147,1766850000
MF # 8	U1491B 1H-2W (68-70) cm	4494,66			MF # 62	U1492A 2H-3W (7-9) cm	3664,81		
MF # 9	U1491B 1H-3W (24-25) cm	4495,78			MF # 65	U1492A 5F-2W (39-41) cm	3681,07		
MF # 10	U1491B 2H-1W (30-32) cm	4496,48			MF # 70	U1492A 9F-3W (65-67) cm	3693,83		
MF # 11	U1491B 2H-1W (80-82) cm	4496,98			MF # 72	U1492B 1H-1W (20-22) cm	3669,4		
MF # 12	U1491B 2H-1W (139-141) cm	4497,57			MF # 73	U1492B 1H-1W (62-63) cm	3669,72		
MF # 13	U1491B 2H-2W (9-11) cm	4497,7			MF # 74	U1492B 1H-2W (6-8) cm	3670,51		
MF # 14	U1491B 2H-2W (18-20) cm	4497,79			MF # 75	U1492B 1H-2W (23-25) cm	3670,68		
MF # 15	U1491B 2H-5W (38-40) cm	4502,25			MF # 76	U1492B 1H-2W (49-51) cm	3670,94		
MF # 16	U1491B 3H-2W (32-34) cm	4506,76			MF # 77	U1492B 1H-3W (7-9) cm	3671,1		
MF # 17	U1491B 3H-2W (89-91) cm	4507,33	15,7865666667	147,1401983333	MF # 78	U1492B 1H-3W (28-30) cm	3671,31		
MF # 18	U1491B 3H-3W (51-53) cm	4508,47			MF # 79	U1492B 1H-3W (58-60) cm	3671,61		
MF # 20	U1491C 2H-1W (40-42) cm	4519,38			MF # 80	U1492B 1H-4W (3-5)cm	3672,06		
MF # 22	U1491C 2H-2W (50-52) cm	4520,98			MF # 81	U1492B 1H-4W (12-14) cm	3672,15		
MF # 23	U1491C 2H-3W (50-52) cm	4522,48			MF # 82	U1492B 1H-4W (55-57) cm	3672,58		
MF # 25	U1491C 2H-4W (57-59) cm	4524,05			MF # 83	U1492B 1H-5W (10-12) cm	3672,80		
MF # 27	U1491C 2H-5W (30-32) cm	4525,28			MF # 84	U1492B 1H-5W (39-41) cm	3673,09		
MF # 32	U1491C 3F-1W (27-29) cm	4528,75			MF # 85	U1492B 1H-5W (67-69) cm	3673,37		
MF # 33	U1491C 3F-1W (90-92) cm	4529,38			MF # 86	U1492B 1H-5W (70-72) cm	3673,40		
MF # 39	U1491C 5F-1W (14-16) cm	4531,64			MF # 87	U1492B 1H-6W (48-50) cm	3674,49		
MF # 43	U1491C 6F-1W (90-92) cm	4538,88	15,7865666667	147,1401983333	MF # 88	U1492B 1H-CC (26-28) cm	3675,93		
MF # 44	U1491C 6F-3W (43-45) cm	4540,57			MF # 89	U1492B 2F-1W (65-67) cm	3676,85		
MF # 47	U1491C 8F-1W (48-50) cm	4542,26			MF # 90	U1492B 2F-2W (30-32) cm	3678,00		
					MF # 91	U1492B 3F-2W (38-40) cm	3682,39		
					MF # 100	U1492B 13F-1W (34-36) cm	3717,94		

Tab. 3 – Amostras analisadas em XRD.

Amostra	ID Amostra	Profundidade Absoluta (m)	Latitude	Longitude
MF # 4	U1491A 1H-1W (82-84) cm	4494,5	15,7852916667	147,1415150000
MF # 12	U1491B 2H-1W (139-141) cm	4497,57	15,7852933333	147,1415133333
MF # 13	U1491B 2H-2W (9-11) cm	4497,7		
MF # 33	U1491C 3F-1W (90-92) cm	4529,38	15,7865666667	147,1401983333
MF # 43	U1491C 6F-1W (90-92) cm	4538,88		
MF # 52	U1492A 1H-1W (44-46) cm	3657,02	15,7112916667	147,1766716667
MF # 53	U1492A 1H-2W (20-22) cm	3658,29		
MF # 54	U1492A 1H-2W (30-32) cm	3658,39		
MF # 56	U1492A 1H-2W (87-88) cm	3658,96		
MF # 57	U1492A 1H-3W (39-40) cm	3659,99		
MF # 74	U1492B 1H-2W (6-8) cm	3670,51	15,7103600000	147,1766850000
MF # 75	U1492B 1H-2W (23-25) cm	3670,68		
MF # 76	U1492B 1H-2W (49-51) cm	3670,94		
MF # 77	U1492B 1H-3W (7-9) cm	3671,1		

Tab. 4 – Amostras analisadas para isótopos de C e O, e Sr. Neste último a amostra MF#4 não foi analisada.

Amostra				Profundidade (m)	Latitude	Longitude
U1491 A 1H-1W	18-20	MF #1		0,18		
U1491 A 1H-1W	25-27	MF #2		0,25		
U1491 A 1H-1W	40-42	MF #3		0,4		
U1491 A 1H-1W	82-84	MF #4		0,82		
U1491 A 1H-1W	96-98	MF #5		0,96		
U1491 A1H-1W	118-120	MF #6		1,18		
U1491 B 1H-1W	30-32	MF #7		0,3		
U1491 B 1H-2W	68-70	MF #8		2,18		
U1491 B 1H-3W	24-25	MF #9		3,3	15,78529	147,14152
U1491 B 1H-3W	30-32	MF #10		4		
U1491 B 2H-1W	80-82	MF #11		4,5		
U1491 B 2H-1W	139-141	MF #12		5,09		
U1491 B 2H-2W	9-11	MF #13		5,22		
U1491 B 2H-2W	18-20	MF #14		5,31		
U1491 B 2H-5W	38-40	MF #15		9,77		
U1491 B3H-2W	32-34	MF #16		14,28		
U1491 B 3H-2W	89-91	MF #17		14,85		
U1491 B 3H-3W	51-53	MF #18		15,99		

Tab. 5 – Amostras submetidas a análise elemental.

4.2.2.1. Análise Elementar

Os teores em carbonato e carbono orgânico foram por mim determinados num analisador elementar da marca LECO – *TruSpec CHNS Micro Analyzer*. Para cada amostra moída realizaram-se três ensaios seguido de dois ensaios na respetiva amostra calcinada. Cada ensaio é efetuado em cápsulas de estanho onde são colocadas 1 a 2 mg de amostra (Fig. 12). Este analisador elementar mede o conteúdo percentual e em massa de Carbono, Hidrogénio, Azoto e Enxofre. Na maior parte das amostras analisadas não foi medido o conteúdo em Enxofre porque as concentrações presentes nestas amostras eram geralmente inferiores ao limite de deteção do equipamento. O teor em carbono orgânico (C_{org}) é calculado pela diferença do teor de carbono da amostra moída (C_{total}) e do teor de carbono da amostra calcinada (C_{inorg}). Os resultados são apresentados em percentagem (%). As amostras analisadas para análise elementar encontram-se na (Tab. 5 **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**). As amostras calcinadas do furo U1491 B não foram analisadas.



Fig. 12 – Tabuleiro com amostras prontas a analisar. (Mafalda Freitas)

4.2.2.2. Difração de Raios X

A identificação da mineralogia e a abundância relativa das diferentes fases carbonatas em cada amostra foi efetuada através da difração de raios X (*X-ray diffraction* – XRD) em 63 das amostras moídas de acordo com o protocolo descrito em anexo.

Os padrões de difração raios X foram obtidos através do difratograma Scintag X-Ray do Laboratório de Raios X do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, com radiação CuK α (1,5405 Å de comprimento de onda).

Os difratogramas resultantes deste método traduzem intensidade dos picos da difração em função do ângulo 2θ (Santos, 2011).

As análises foram feitas de 5° a 70° de 2θ a uma velocidade de 0,02°/seg, com uma voltagem de aceleração de 40kV e uma corrente de 30mA. Uma vez que a intensidade do padrão de difração de um mineral numa mistura é proporcional à sua concentração, foram feitas estimativas das proporções dos minerais em cada amostra ao medir as áreas relativas dos picos principais dos diferentes minerais presentes na amostra, ponderados de um fator de poder refletor determinado empiricamente. A identificação da mineralogia presente nas amostras e a estimativa da abundância relativa dos minerais foi conseguida com o auxílio do software MacDiff®.

As áreas dos picos foram medidas para os picos principais dos minerais carbonatados de aragonite (3,40 Å) e calcite (< 8 mol% MgCO $_3$, 3.036 a 3.012 Å).

4.2.2.3. Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi determinada no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade de Aveiro (LGI-UA). Neste, encontra-se sediado o único Espectrómetro de Massa de Ionização Térmica VG Sector (TIMS) de Portugal. Esta infraestrutura possui um espectrómetro VG Sector 54 de sete coletores Faraday, uma unidade de desgaseificação de filamentos, uma câmara de fluxo laminar, dedicada à deposição de amostras, e também uma sala limpa para a preparação química de amostras, classificada como ISSO Class 6 (de acordo com a norma 14644-1). O Espectrómetro está equipado com 7 coletores Faraday, possui um sistema de amostragem de 20 posições, e encontra-se aferido para análises isotópicas dos elementos Sr e Nd. Todo o sistema é mantido em condições de alto vácuo na ordem dos 10⁻⁶ a 10⁻⁹ mbar, para evitar colisões entre os iões e as moléculas de oxigénio, com consequente perda de energia (velocidade) e dispersão do feixe iónico.

O tratamento químico das amostras foi realizado num laboratório limpo com filtros de ar HEPA, para que a digestão das amostras e a separação por cromatografia iónica

ocorram em ambiente controlado de forma a minimizar contaminações externas (níveis de branco <50pg Sr). Este laboratório está equipado com câmaras de extração de gases e de fluxo laminar classe 100, além do equipamento analítico de suporte, de onde se destacam um sistema de ultra purificação de água Milli-Q (Millipore), destiladores *sub-boiling* de quartzo e de teflon de purificação de reagentes, bombas de digestão Parr, colunas de cromatografia iónica, balança analítica, centrífuga e placas de aquecimento. Todos os reagentes usados foram purificados por bi-destilação e a água ultra pura (18,2 MΩ cm) produzida por um aparelho Milli-Q Element (Millipore).

Para ser possível medir as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ seguiu-se o seguinte procedimento laboratorial:

1. Pesaram-se cerca de 30 mg da amostra moída para serem dissolvidas em HCL 6M em recipientes PTEE a mais ou menos 150° numa placa de aquecimento, de modo a ocorrer a dissolução parcial dos carbonatos. Antes das amostras secarem completamente, adicionou-se 1 ml de HNO₃ 7M, deixando o ácido atuar durante cerca de 1h com o recipiente vedado. Tornou-se a colocar o recipiente na placa de aquecimento e, depois de ficar seco, procedeu-se à cromatografia iónica;
2. Antes de introduzir a amostra na coluna, foi necessário proceder à lavagem das mesmas adicionando 3 ml de HCL 6M, seguido de 3 ml de H₂O e, posteriormente, condicionou-se a coluna adicionando 1 ml de HNO₃ 7M;
3. Depositou-se, então, a amostra, diluindo a mesma em 0,6 de HNO₃ 7M;
4. Segue-se a fase da dissolução da amostra, ao adicionar 0,1 ml de HNO₃ 7M duas vezes, seguidas por uma vez com 3 ml do mesmo ácido, desprezando sempre a solução que sai da coluna;
5. Finalmente, adicionaram-se 3 ml de H₂O Milli-Q, recolhendo a solução resultante, rica em Sr;
6. Enquanto esta solução foi evaporada na placa de aquecimento, lavaram-se as colunas com 3 ml de HCL 6M seguidos de 3 ml de H₂O, duas vezes.

A componente solúvel da amostra foi, então, sujeita à cromatografia iónica convencional, para separação do Sr, tendo sido usadas colunas preenchidas com resina para Sr [*Sr Resin* (Ref: SR-B10-S)], usando o HNO₃ 7M como eluente. Esta resina, constituída por esferas microscópicas, adsorve os aniões seletivamente. Trata-se de uma resina catiónica, que utiliza o HNO₃ como eluente, comportando-se como solvente para os elementos. Foi elaborada especialmente para separação do Sr que, apesar de ter carga 2+, não causa problemas de precipitação de cálcio (Ca) que tem a mesma carga iónica. O chumbo (Pb) também é adsorvido nesta resina, precipitando, no entanto, com o eluente, enquanto que o Sr apenas precipita aquando a adição de água (H₂O).

Para se proceder à determinação dos valores isotópicos de Sr, o Sr separado como descrito anteriormente, é depositado num filamento de Ta, dissolvido previamente em 1 μl de H_3PO_4 1M. O ácido fosfórico provoca o aumento de temperatura de volatilização do Sr, minimizando as potenciais interferências isobáricas do ^{87}Rb sobre o ^{87}Sr . De seguida, foi aplicada uma corrente elétrica sob os filamentos, até um ponto em que estes ficassem ao rubro, de maneira a que a solução evaporasse na totalidade. Findo este passo, os filamentos são introduzidos num carrossel que entra no espectrómetro de massa.

As razões isotópicas foram adquiridas numa sequência de três ciclos em modo dinâmico em quatro coletores Faraday, mantendo a intensidade do feixe de ^{88}Sr em 1,5-2V durante 50 a 100 aquisições. A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi corrigida segundo a lei de fracionamento exponencial para um valor de $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,1194$.

Para aferir o rigor das análises, usou-se o padrão SRM 987, cuja medição regular ronda o valor médio de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710253 \pm 17$ (conf.lim.=95%: N=13). A reprodutibilidade deste método, baseada em padrões repetidos, é maior do que 0.000060‰.



Fig. 13 – A fotografia à esquerda mostra a recolha do Sr numa das amostras enquanto que as restantes colunas já estão no processo de lavagem. A figura à direita mostra a evaporação da solução rica em Sr. (Mafalda Freitas)

4.2.2.4. Medição $\delta^{13}\text{C}$ / $\delta^{18}\text{O}$

As amostras para determinação da razão $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram enviadas para a Universidade de Bremen, Alemanha. As análises foram realizadas no centro MARUM, onde os isótopos estáveis de carbono e de oxigênio foram medidos após a preparação das amostras com ácido fosfórico 100% a 90°C num dispositivo de carbonatos automatizado. O espectrómetro de massa utilizado foi um VGPRISM calibrado com NBS19, NBS 18 e NBS 20. Os resultados são apresentados na notação convencional (δ ‰) com referência a VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*). A reprodutibilidade analítica deste método, baseada em padrões repetidos, é maior que ± 0.1 ‰ tanto para o carbono como para o oxigênio.

5. Resultados

5.1. Litologia

Os resultados preliminares da expedição 366 do IODP indicam que a maioria do material recuperado dos cores do Yinazao corresponde a uma matriz de lama serpentínica. Esta, apresenta uma cor que varia de verde pálido a azul acinzentado escuro, com exceção dos primeiros metros do material recuperado nos flancos do vulcão de lama, em que os serpentinitos estão tipicamente oxidados, numa cor laranja amarelada. A lama serpentínica consiste, em grande parte, em grãos de serpentina de tamanho próximo da argila e silte com fases acessórias como as de óxidos de Fe (magnetite e/ou hematite), brucite, espinela, calcite, hidrogranada, talco, tremolite e clorite. A presença de aragonite autigénica, em agulhas solitárias aciculares ou em clusters radiais de cristais aciculares, é comum nos 10 metros mais superficiais. O conteúdo em clastos líticos varia de < 1 vol% a mais de 35 vol% de, com a moda a rondar os 5 vol%. A serpentinição é geralmente pseudomórfica, sendo que os modos primários são inferidos na maioria dos peridotitos uma vez que a granulometria da piroxena (bastite) e da espinela não são afetadas.

No site U1491, foram encontradas no topo dos furos U1491A (1,3 mbsf), U1491B (19,4 mbsf), e U1491C (34,2 mbsf) lamas pelágicas misturadas com lama serpentínica que contêm uma variedade de materiais clásticos.

O furo U1491 consiste em 1,32 m de lama argilosa pelágica castanha a castanha escura com clastos líticos e clastos carbonatados. Os clastos líticos são predominantemente *mudstone* castanha, sendo que alguns podem corresponder a rochas do arco vulcânico alteradas. Seixos carbonatados são raros. Por baixo destes sedimentos pelágicos, nos furos U1491B e U1491C, encontram-se sequências, geralmente com gradação, de conglomerados-*breccias* dominados por carbonatos e lamas serpentínicas que contêm clastos ultramáficos serpentinizados e ocasionalmente carbonatos (Tab. 6 e Tab. 7.)

A lito estratigrafia do site U1492 consiste, predominantemente, em lama serpentínica com seixos, de cor azulada a esverdeada, com 5% a 10% de clastos líticos de rochas ultramáficas serpentinizadas. O furo U1492C inclui também uma unidade intermédia de lama serpentínica verde. Clastos ultramáficos nas partes mais inferiores dos cores apresentam um grau mais avançado de serpentinição. Os materiais recuperados dos furos U1492A e U1492C consistem numa unidade mais superficial de lama serpentínica com clastos de cor acinzentada-azulada a castanho claro (oxidada) com clastos líticos (Tab. 8, Tab. 9 e Tab. 10).

Unidade	Profundidade do topo (mbsf)	Topo do Intervalo da Secção no Core	Profundidade da base (mbsf)	Base do Intervalo da Secção no Core	Espessura da Unidade (m)	Litologia
I	0	1H-1, 0 cm	5,3	2H-1, 143 cm	5,13	Lama argilosa pelágica com clastos líticos e 11% de clastos carbonatados
II	5,13	2H-2, 0 cm	16,36	3-H3, 88 cm	11,23	Lama serpentinitica (pelágica) com 21% de clastos líticos ultramáficos e 13% de clastos ophicarbonatados
III	16,3	4H-1, 0 cm	19,36	5H-CC, 6 cm	3,06	Turbiditos com um gradiente normalmente bem definido por uma base turbidítica grosseira e areia fina no topo

Tab. 6 - Litologia do furo U1491B.

Unidade	Subunidade	Profundidade do Topo (mbsf)	Topo do Intervalo da Secção no Core (m)	Profundidade da base (mbsf)	Base do Intervalo da Secção no Core (m)	Espessura da Unidade (m)	Litologia
I	A	0	1H-CC, 0 cm	7,51	2H-5, 141 cm	7,51	Lama argilosa a siltosa com 4% de clastos líticos e carbonatados e 2% de areia
	B	7,51	2H-6, 0 cm	10,53	3F-1, 93 cm	3,02	Conglomerado-Breccia argiloso(a) (37% de clastos carbonatados e 22% de clastos serpentinizados ultramáficos e carbonatados)
	C	10,53	3F-1, 93 cm	11,38	3F-2, 27 cm	0,85	Conglomerado suportado por uma matriz polimítica (28% de mudstone e 8% de clastos ultramáficos)
II		11,38	3F-2, 27 cm	14,48	3F-CC, 28 cm	3,1	Lama pelágica serpentinitica com 10% de clastos ultramáficos e 2% de clastos de breccia carbonatada
III		14,51	4F-1, 0 cm	17,18	5F-2, 8cm	2,86	Suportada por clastos (arenosos), Conglomerado-Breccia polimítico(a) (48% mudstone/clastos carbonatados) e 30% de clastos ultramáficos)
IV		17,18	5F-2, 8 cm	19,36	6F-1, 26 cm	2,18	Lama pelágica serpentinitica com 19% de clastos ultramáficos e carbonatados
V		19,36	6F-1, 26 cm	20,55	6F-2, 35 cm	1,19	Conglomerado-Breccia serpentinitico(a) (47% de clastos carbonatados e 23% de clastos ultramáficos)
VI		20,55	6F-2, 35 cm	24,56	9X-CC, 26 cm	4,01	Lama serpentinitica com 7% de clastos ultrmáficos e 6% de clastos ultramáficos e carbonatados.

Tab. 7 - Litologia do furo U1491C.

Unidade	Subunidade	Profundidade do Topo (mbsf)	Topo do Intervalo da Secção no Core (m)	Profundidade da base (mbsf)	Base do Intervalo da Secção no Core (m)	Espessura da Unidade (m)	Litologia
I		0	1H-1, 0 cm	3,48	1H-3, 46 cm	3,48	Lama com seixos argilosa
II	A	3,48	1H-3, 46 cm	4,52	1H-3, 150 cm	1,04	Lama de serpentinitos com seixos argilosa verde pálida
II	B	4,52	1H-4, 0 cm	38,7	9F-CC, 22 cm	34,05	Lama serpentínica com seixos azul escuro-cinzentos com clastos líticos

Tab. 8 - Litologia do furo U1492A.

Unidade	Subunidade	Profundidade do Topo (mbsf)	Topo do Intervalo da Secção no Core (m)	Profundidade da base (mbsf)	Base do Intervalo da Secção no Core (m)	Espessura da Unidade (m)	Litologia
I		0	1H-1, 0 cm	0,4	1H-1, 40 cm	0,4	Conglomerado-breccia arenosa
II	A	0,4	1H-1, 40 cm	7,12	1H-CC, 55 cm	6,72	Lama com seixos verde pálido a cinzento esverdeado com rochas ultramáficas serpentinizadas
II	B	7,12	1H-CC, 55 cm	51,43	U1492B-13F-CC, 27 cm	44,31	Lama com seixos cinzenta azulada escura com rochas ultramáficas serpentinizadas

Tab. 9 - Litologia do furo U1492B.

Unidade	Subunidade	Profundidade do Topo (mbsf)	Topo do Intervalo da Secção no Core (m)	Profundidade da base (mbsf)	Base do Intervalo da Secção no Core (m)	Espessura da Unidade (m)	Litologia
I		0	1H-1, 0 cm	0,75	1H-1, 75 cm	0,75	Lama argilosa com clastos líticos
II	A	0,75	1H-1, 75 cm	11,83	4F-2, 151 cm	11,08	Lama serpentínica com seixos com clastos líticos (cinzento azulado escuro)
	B	11,83	4F-3, 0 cm	33,8	10X-CC, 20 cm	21,97	Lama serpentínica com seixos com clastos líticos (preto azulado)
	C	37,6	11F-1, 0 cm	129,66	31X-CC, 26 cm	92,06	Lama de serpentinitos com seixos com clastos líticos (cinzento azulado)
	D	129,66	31X-CC, 26 cm	130,02	31X-CC, 66 cm	0,36	Lama com carbonatos e gesso com areia serpentínica a cascalho

Tab. 10 - Litologia do furo U1492C.

5.2. Análise Elementar

Amostra				Profundidade (m)	Azoto %	Carbono %	Hidrogénio %	Azoto Inorg %	Carbono Inorg %	Hidrogénio Inorg %	Carbono Orgânico %peso	Azoto Orgânico %peso	Corg/N peso	%CaCO ₃ %peso
U1491 A 1H-1W	18-20	MF #1		0,18	0,02	0,07	1,23	0,00	0,02	0,66	0,05	0,01	2,96	19%
U1491 A 1H-1W	25-27	MF #2		0,25	0,01	0,06	1,12	0,01	0,03	0,68	0,03	0,00	4,54	23%
U1491 A 1H-1W	40-42	MF #3		0,40	0,00	0,10	1,26	0,01	0,04	0,85	0,06	0,00	0,00	34%
U1491 A 1H-1W	82-84	MF #4		0,82	0,00	0,04	1,20	0,00	0,02	0,93	0,02	0,00	22,13	19%
U1491 A 1H-1W	96-98	MF #5		0,96	0,00	0,05	1,18	0,01	0,02	0,82	0,03	0,00	6,26	17%
U1491 A1H-1W	118-120	MF #6		1,18	0,01	0,09	1,22	0,01	0,02	0,67	0,06	0,00	8,49	20%

Tab. 11 – Resultados da Análise Elementar do furo U1491A.

Amostra				Profundidade (m)	Azoto %	Carbono %	Hidrogénio %
U1491 B 1H-1W	30-32	MF #7		0,30	0,00	0,06	1,20
U1491 B 1H-2W	68-70	MF #8		2,18	0,01	0,07	1,14
U1491 B 1H-3W	24-25	MF #9		3,30	0,00	0,06	1,26
U1491 B 1H-3W	30-32	MF #10		4,00	0,01	0,07	1,37
U1491 B 2H-1W	80-82	MF #11		4,50	0,00	1,50	1,08
U1491 B 2H-1W	139-141	MF #12		5,09	0,00	9,98	0,14
U1491 B 2H-2W	9-11	MF #13		5,22	0,00	10,99	0,04
U1491 B 2H-2W	18-20	MF #14		5,31	0,00	8,83	0,28
U1491 B 2H-5W	38-40	MF #15		9,77	0,00	3,54	1,09
U1491 B3H-2W	32-34	MF #16		14,28	0,00	0,23	1,52
U1491 B 3H-2W	89-91	MF #17		14,85	0,00	0,55	1,46
U1491 B 3H-3W	51-53	MF #18		15,99	0,00	0,91	1,41

Tab. 12 – Resultados da Análise Elementar do furo U1491B.

A análise elementar dos furos U1491A e U1491B permitiu ter uma noção do conteúdo em carbono, azoto e hidrogénio ao longo do core localizado no flanco do vulcão de lama Yinazao. Pode ver-se nas tabelas Tab. 11 e Tab. 12 que estas amostras são pobres em matéria orgânica onde, na sua maioria, o conteúdo em carbono e azoto é muito reduzido, com exceção das amostras MF #12, MF #13 e MF #14 do furo U1491B cujo teor de carbono total equivale a cerca de 8,83-10,99 % da amostra. Já o conteúdo em hidrogénio, varia entre 1,12% e 1,26% no U1491A e entre 0,04% e 1,52% no U1491B.

Uma vez feitas análises nas amostras do furo U1491A calcinadas e não calcinadas, foi possível calcular parâmetros como o teor em carbono e azoto orgânico, a razão carbono orgânico e azoto total (C_{org}/N) e o conteúdo em carbonato.

Em consequência dos baixos valores em matéria orgânica, os resultados do carbono e azoto orgânico são praticamente nulos. A razão C_{org}/N tem um mínimo aos 2,96 na amostra mais superficial e um máximo aos 22,13 a meio da secção.

5.3. Mineralogia e Fases Carbonatadas

Das amostras analisadas por difração de Raios X, vou apresentar os resultados de 28 amostras (Fig. 14, Fig. 16 e Tab. 13) que correspondem às profundidades com maior ocorrência e predominância de fases carbonatadas autigênicas. Estas fases de carbonatos autigênicos foram identificadas macroscopicamente a bordo, pela presença de aragonite sob a forma de agulhas isoladas ou em concreções, ou pela identificação de altos teores de calcite euédrica em esfragaços e em observações ao microscópio eletrônico de varrimento (Fryer et al., 2018a).

A análise mineralógica por difração de Raios X permitiu identificar 3 tipos de amostras: a) amostras em que a fase carbonatada consiste em aragonite; b) amostras em que a fase carbonatada consiste em calcite; e c) amostras em que ocorre uma mistura de aragonite e calcite (Fig. 15).

No Furo U1491A a fase carbonatada predominante é a calcite. No entanto, esta tem uma quantidade muito reduzida quando comparada a outras mineralogias encontradas: anortoclase, caulinite, esmetite, magnetite e illite.

A fase carbonatada predominante no furo U1491B é a calcite, ocorrendo também, em algumas amostras, calcite em simultâneo com aragonite, sendo que ocorrência de calcite isolada é mais frequente do que a ocorrência em simultâneo com aragonite. Outras mineralogias principais observadas são a albite e o quartzo. Geralmente, nas amostras onde ocorre calcite em simultâneo com aragonite, ocorre também, a associação de lizardite com foresterite. No U1491C a mineralogia predominante é calcite que ocorre simultaneamente com foresterite e lizardite.

O site U1492 é o que apresenta maior quantidade de carbonatos verificando-se a ocorrência, em igual número de amostras, de aragonite e da associação de aragonite e calcite. No site U1492A, a aragonite e a mistura de aragonite mais calcite ocorrem simultaneamente com lizardite e illite. Já no U1491B a fase carbonatada predominante é a associação de calcite e aragonite, ocorrendo em menor número amostras cuja fase carbonatada é composta exclusivamente por calcite. Outros minerais principais são a lizardite e a foresterite.

Existe uma distinta diferença na intensidade dos picos dos minerais carbonatados da fase calcite em função da profundidade da amostra no core. Observam-se picos com menor intensidade nas camadas mais superficiais de cada Furo e picos com maior intensidade a maiores profundidades do furo, geralmente a partir dos 3600 metros de profundidade absoluta.

Sample_ID	Carbonatos	d(Å)	Intensity	Area	FWHM	Hole
MF # 4	Calcite	3,03	15	331	0,53	U1491A
MF # 11	Calcite	3,04	251	9685	0,25	
MF # 12	Calcite	3,04	1268	16643	0,23	
MF # 13	Calcite	3,03	1154	14410	0,22	
MF # 14	Calcite	3,03	1074	17124	0,26	
MF # 15	Calcite	3.033	566	18248	0,25	U1491B
MF # 16	Calcite	3,03	61	7748	0,27	
MF # 17	Calcite +	3,03	125	16505	0,26	
	Aragonite	2,70	47	16725	0,22	
MF # 18	Calcite	3,03	187	16937	0,25	
MF # 32	Calcite	3,03	15	17753	0,25	U1491C
MF # 33	Calcite	3,03	1088	14666	0,23	
MF # 39	Calcite	3,04	295	16430	0,26	
MF # 43	Calcite	3,03	1101	13587	0,21	
MF # 50	Calcite +	3,04	71	17107	0,29	U1492A
	Aragonite	3,41	246	17107	0,23	
MF # 52	Aragonite	3,40	833	6755	0,13	
MF # 53	Aragonite	2,11	380	3745	0,16	
MF # 54	Calcite +	3,03	6	11384	0,36	
	Aragonite	2,71	436	4425	0,16	
MF # 56	Calcite +	3,02	33	1153	0,27	
	Aragonite	3,40	315	3299	0,17	
MF # 57	Aragonite	3,40	306	3478	0,19	
MF # 74	Calcite +	3,04	10	170	0,23	U1492B
	Aragonite	2,11	303	3185	0,17	
MF # 75	Calcite +	3,04	8	161	0,32	
	Aragonite	2,35	883	7645	0,14	
MF # 76	Calcite +	3,03	8	144	0,23	
	Aragonite	2,11	668	6884	0,15	
MF # 77	Calcite +	3,03	94	1200	0,22	
	Aragonite	1,98	465	4665	0,17	
MF # 78	Calcite +	3,03	356	18553	0,24	
	Aragonite	3,39	65	25269	0,18	
MF # 79	Calcite +	3,03	192	9676	0,24	
	Aragonite	3,40	11	9676	0,25	
MF # 80	Calcite +	3,03	196	2898	0,25	
	Aragonite	3,41	37	9756	0,24	
MF # 81	Calcite +	3,03	269	17690	0,25	
	Aragonite	3,41	53	17690	0,21	
MF # 82	Calcite +	3,04	139	17499	0,21	
	Aragonite	3,37	5	2239	0,21	
MF # 83	Calcite	3,04	232	18372	0,24	

Fig. 14 – Mineralogia detetada nas amostras analisadas por difração de Raios X e respectivos valores de d(Å), Intensidade, Área e Largura à Meia Altura dos picos principais de cada mineralogia.

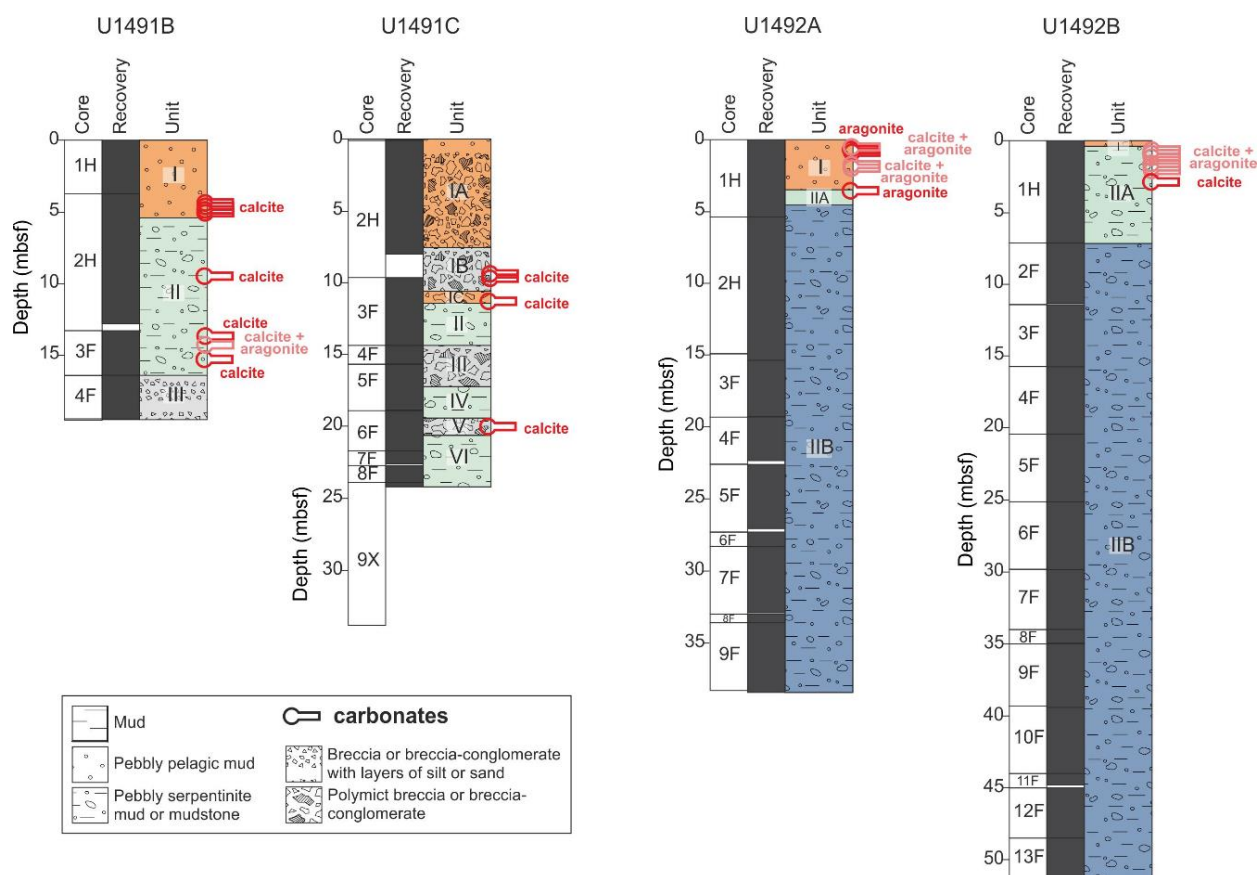


Fig. 15 – Logs dos furos e respectivas as fases carbonatadas.

	Mineral	d(Å)	Intensity	Area	FWHM
U1491 A	Calcite	3,03	15,00	331,00	0,53
U1491B	Calcite	3,03	651,57	14399,29	0,25
	Calcite + Aragonite				
	Calcite	3,03	125,00	16505,00	0,26
	Aragonite	2,70	47,00	16725,00	0,22
U1491C	Calcite	3,03	624,75	15609,00	0,24
U1492A	Aragonite	2,97	506,33	4659,33	0,16
	Calcite + Aragonite				
	Calcite	3,03	36,67	9881,33	0,30
	Aragonite	3,17	332,33	8277,00	0,19
U1492B	Calcite	3,04	232,00	18372,00	0,24
	Calcite + Aragonite				
	Calcite	3,03	141,33	7554,56	0,24
	Aragonite	3,39	276,67	9667,67	0,22
Fases Carbonatada	U1491A	U1491B	U1491C	U1492A	U1492B
Calcite	100,0%	87,5%	100,0%	-	10,0%
Aragonite	-	-	-	50,0%	-
Calcite + Aragonite	-	12,5%	-	50,0%	90,0%

Tab. 13 - Média dos valores dos picos principais de cada fase carbonatada e percentagem de cada fase carbonatada em cada furo .

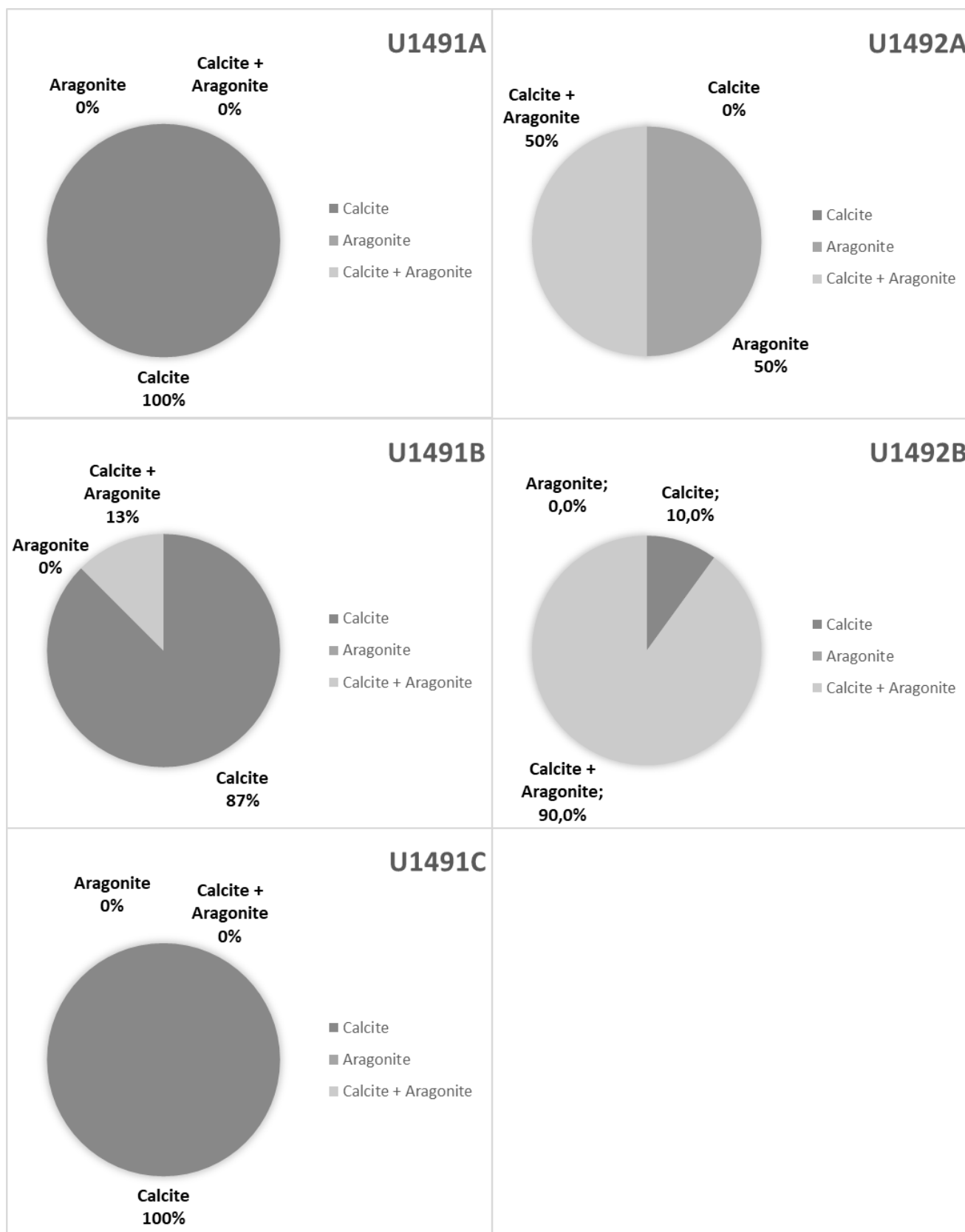


Fig. 16 -Visualização gráfica da percentagem de cada fase carbonatada em cada furo analisado com base nos valores da Tab. 13.

5.4. Isótopos de Carbono e Oxigénio

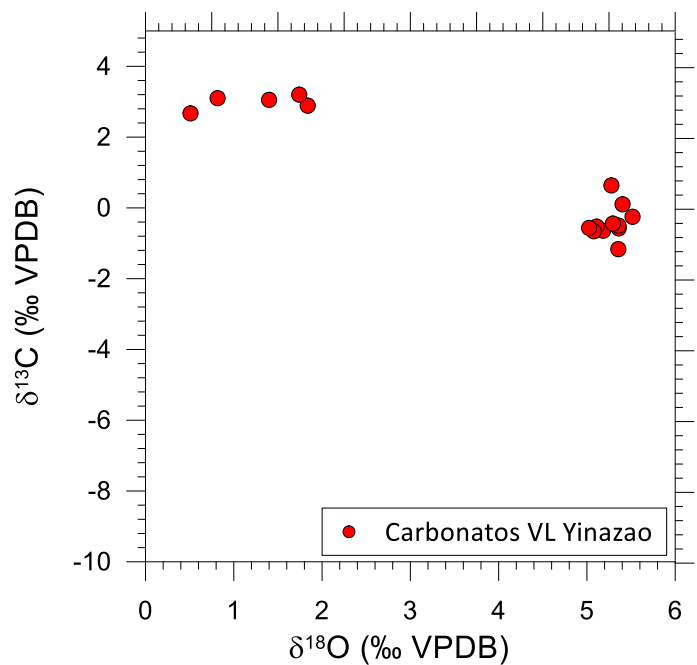


Fig. 17 – Projeção dos valores isotópicos de ^{13}C e ^{18}O dos carbonatos do vulcão de lama Yinaza apresentados na Tab. 14

Amostra	Hole	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
MF #12	U1491B	3,05	1,40
MF #13	U1491B	2,89	1,84
MF #33		3,10	0,82
MF #33c	U1491C	2,67	0,51
MF #43		3,20	1,74
MF #52		-0,65	5,18
MF #53		-0,58	5,36
MF #54		-0,50	5,36
MF #56	U1492A	0,64	5,28
MF #56b		0,10	5,40
MF #56c		-0,44	5,29
MF #57		-1,17	5,36
MF #74		-0,53	5,11
MF #75	U1492B	-0,66	5,08
MF #76		-0,57	5,03
MF #77		-0,25	5,52

Tab. 14- Valores isotópicos dos carbonatos do vulcão de Lama Yinaza

A composição isotópica do Carbono dos carbonatos apresenta valores compreendidos entre -1.17 e 3,20 ‰ VPDB. É possível observar na Tab. 14 e na Fig. 17 que os valores mais altos se encontram nas amostras do furo U1491B e U1491C e os valores mais baixos no site U1492. O furo U1491A apresenta o valor de 0‰ VPDB. Quanto aos isótopos de Oxigénio, os valores variam entre 0,00 e 5,52 ‰ VPDB. O site U1492 é o que apresenta os valores mais altos. Quanto ao site U1491, o furo U1491A apresenta, novamente, 0‰ VPDB; o furo U1491B tem os valores mais altos deste site, compreendidos entre 1,40 e 1,82 ‰ VPDB; já o U1491C varia entre 0,51 e 1,74 ‰ VPDB.

5.5. Razão Isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Sistema Rb/Sr			
Hole	Ref. amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro (2s)
U1491B	MF 12	0,708560	0,000017
	MF 13	0,708791	0,000022
U1492A	MF 52	0,707201	0,000021
	MF 53	0,706934	0,000017
	MF 54	0,707028	0,000017
	MF 56	0,707416	0,000020
	MF 57	0,707047	0,000020
U1492B	MF 74	0,706299	0,000020
	MF 75	0,706259	0,000021
	MF 76	0,706410	0,000016
	MF 77	0,706265	0,000024

Tab. 15 – Valores da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos carbonatos do vulcão de lama Yinazao e respetivo erro de medição.

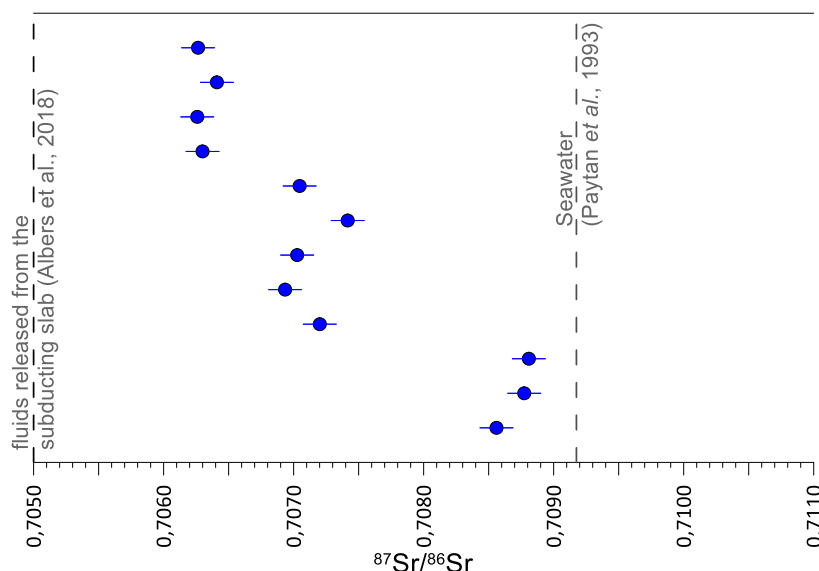


Fig. 18 – Projeção dos valores isotópicos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ apresentados na Tab. 15 em relação à razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aceite para fluidos libertados por placas subductadas (Albers et al., 2018) e para a água do mar (Paytan et. Al., 1993)

As razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas estão apresentadas na Tab. 15 e na Fig. 18. Como é possível observar, a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varia entre 0,708791 (furo U1491B) e 0,706259 (furo U1492B). O primeiro apresenta o valor mais próximo do valor da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar [0,7092 (Paytan et al., 1993)] e o segundo apresenta o valor mais próximo do valor da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para fluidos oriundos de placas subductadas [$\sim 0,705$ (Albers et al., 2018)]. Consequentemente, verifica-se que a razão isotópica vai diminuindo, progressivamente, do furo U1491B para o furo U1492B. O erro médio associado a estes resultados é de 0,000019.

6. Discussão

6.1. Litologia

A mineralogia identificada neste trabalho, nas amostras dos sites U1491 e U1492, está de acordo com a litologia descrita no relatório final da expedição 366 (Fryer et al., 2018c e Fryer et al., 2018d) aqui apresentada no capítulo 6.1.. O furo U1491A, dada a pouca profundidade amostrada (1,3 metros), corresponde a sedimentos predominantemente pelágicos compostos por lama argilosa (ilite, caulinite e esmectite) e com uma mistura de alguns minerais provenientes da zona de subducção (anortóclase).

Nos furos U1491B e U1492, os sedimentos estudados de brecha de lama do vulcão de lama Yinazao apresentam uma maior fração de minerais serpentiniticos. No furo U1491B, ocorrem minerais de lizardite e minerais carbonatados, que se repetem no furo U1491C, sendo que o grau de serpentinização vai aumentando à medida que a profundidade das amostras aumenta. As camadas mais superficiais do furo U1491B apresentam minerais de albite e de quartzo, e nas camadas mais profundas é possível encontrar olivina, também presente no furo U1491C. Neste site (U1491), tanto na identificação mineralógica por difração de raios X como na cromatografia iônica (fase precedente à análise isotópica de Sr), foi detetada a presença de óxidos (magnetite e hematite) em algumas amostras, o que pode indicar diferentes condições de oxidação.

As amostras colhidas no site U1492 indicam um grau de serpentinização mais elevado, sendo caracterizado por lamas serpentiniticas com raros clastos de composição mantélica (olivina e forsterite) menos serpentinizados.

É visível que o conteúdo em carbonatos é bastante variável nos diferentes furos, tanto em mineralogia como em abundância relativa dos diferentes minerais carbonatados. O furo U1491A apresenta predominância de calcite, no entanto, a abundância relativa deste carbonato é muito reduzida e muito menor comparativamente à abundância relativa deste mesmo mineral nos restantes furos deste site (Tab. 5 e Fig. 16). Nas amostras do furo U1491A não foi possível identificar esta calcite nas observações à lupa binocular, não tendo sido, por isso, possível analisar a sua composição isotópica de carbono, oxigénio nem estrôncio.

Dos minerais carbonatados, a calcite é a que aparece com mais frequência e em maior abundância no Site U1491, no entanto, é a aragonite que domina as fases carbonatadas no Site U1492, conforme o mostram a Tab. 5 e a Fig. 16. A aragonite apresenta variações na posição $d(\text{\AA})$ dos seus picos principais, passando, geralmente, de valores próximos de 2,7 no furo U1491B para valores superiores no furo U1492B, ao

mesmo tempo que a intensidade dos seus picos vai aumentando. Simultaneamente a calcite é mais abundante no Site U1491, correspondente ao flanco do vulcão de lama, e a aragonite é mais abundante no Site U1492, correspondente ao cume do mesmo vulcão de lama (Fig. 20).

A Fig. 20 mostra a localização dos carbonatos nos *logs* dos cores analisados, mostrando que estes apenas ocorrem até ~ 23 mbsf. Isto indica que os minerais autigênicos (Fig. 19) apenas ocorrem, nas camadas mais superficiais do vulcão de lama.

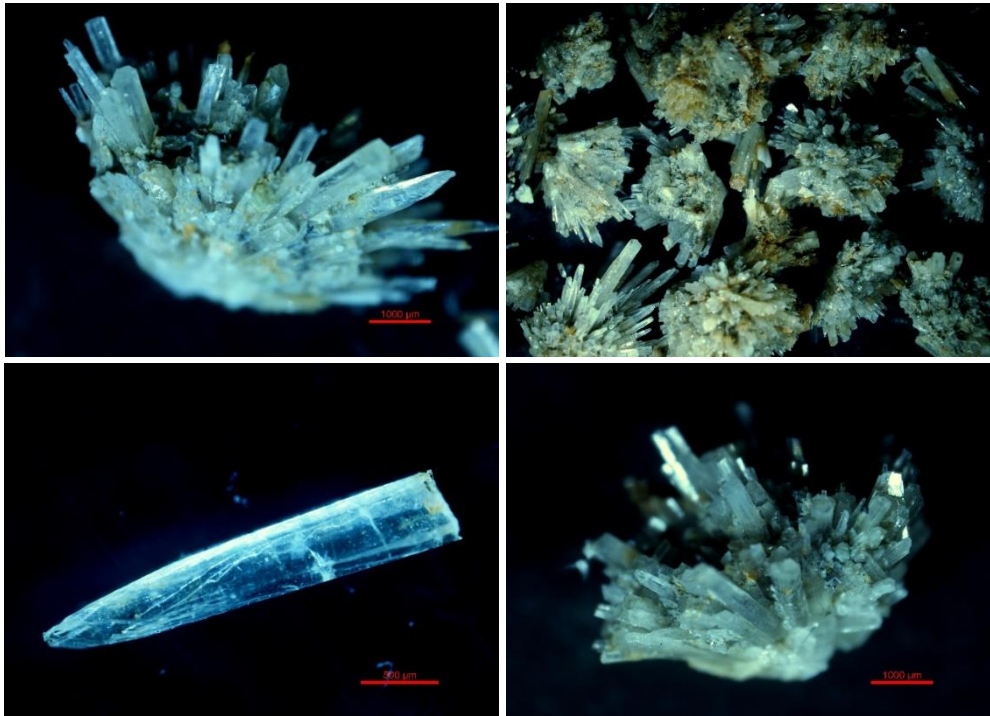


Fig. 19 – Fotografia tirada à lupa binocular dos minerais carbonatados do vulcão de lama serpentinizada Yinao.

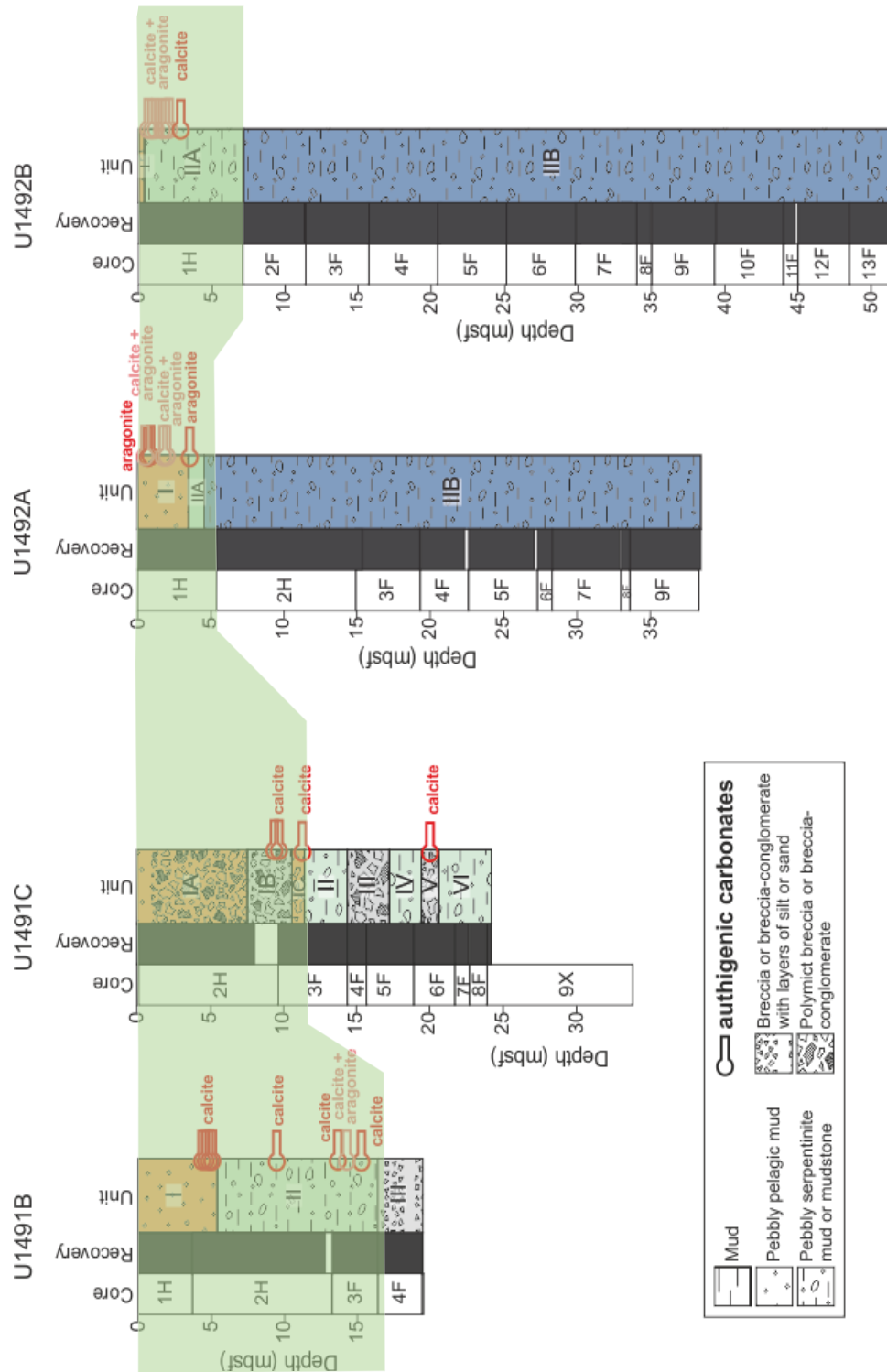


Fig. 20 – A mancha verde indica as profundidades às quais ocorrem minerais autigênicos com mais frequência.

6.2. Fontes de Carbono na Precipitação dos Carbonatos Autigénicos

Carbonatos autigénicos derivados de metano (*“methane-derived authigenic carbonates”* - MDAC) ocorrem associados a vulcões de lama e diapiros de lama no Golfo de Cádiz (Magalhães, 2007). Os MDAC também podem ocorrer associados a *pockmarks* no esporão da Estremadura nas Margem Oeste Portuguesa. Os carbonatos autigénicos recolhidos em vulcões de lama do Golfo de Cádiz formam dois grupos mineralógicos/litológicos: um composto por dolomite autigénica e calcite rica em Mg; e outro dominado por aragonite autigénica. Estes dois grupos litológicos diferentes refletem uma formação em ambientes de características geoquímicas distintas (Magalhães et al., 2012). As amostras dominadas por aragonite representam a precipitação autigénica de carbonatos na interface entre a camada sedimentar e a água do mar, ou perto desta, num ambiente alcalino, resultante da oxidação anaeróbia de fluidos ricos em metano (AOM) provenientes de zonas mais profundas da coluna sedimentar. O modelo de formação destes carbonatos está bem definido: estes carbonatos resultam da oxidação anaeróbia do metano (AOM) por redução do sulfato na zona de transição entre a zona sulfato redutora e metanogénica. Nesta zona, a oxidação anaeróbia do metano por redução do sulfato é mais intensa e provoca o aumento de alcalinidade nas águas intersticiais, promovendo a precipitação dos carbonatos autigénicos. Os fluidos envolvidos correspondem à água do mar que fornece o sulfato e os fluidos do vulcão de lama que fornece o metano. Enquanto que o ambiente típico de precipitação de aragonite corresponde a um ambiente de maior ventilação, com maior influência da água do mar e, por isso, mais rico em sulfato, as amostras dominadas por dolomite, são resultantes da cimentação ao longo de condutas dentro da coluna sedimentar, com uma ventilação mais reduzida pela água do mar. Neste ambiente, as concentrações de sulfato serão mais reduzidas e, por isso, o aumento de alcalinidade induzido pela AOM promove a precipitação de dolomite. Os carbonatos autigénicos dos vulcões de lama do Golfo de Cádiz têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ característicos de AOM, muito negativos (-56.2‰ VPDB), indicando, claramente, o metano como a fonte principal de carbono. Os valores isotópicos de Oxigénio variam entre 0.8 a 6.8‰ VPDB (Magalhães, 2007) (Fig. 21).

As amostras tratadas nesta dissertação de mestrado, como já referido anteriormente, apresentam dois grupos principais de carbonatos. A aragonite ocorre sob a forma de agulhas isoladas e/ou sob a forma de nódulos ou concreções, denominados por Jones, 2017 como esférulites (Fig. 19) que variam de milímetros a 5-6 centímetros em tamanho. A calcite ocorre como romboedros individuais ou agregados de romboedros, ou em agulhas isoladas que podem chegar aos 3 cm de largura. A calcite a aragonite autigénicas do vulcão de lama serpentinizada Yinazao têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ bastante constantes, variando entre -1.2 e 3.2‰ VPDB. Estes valores indicam uma fonte de carbono que, claramente, não corresponde ao metano. Estes valores são indicadores de uma

provável fonte de carbono correspondente à água do mar. Portanto, enquanto que a fonte de carbono dos carbonatos autigênicos do vulcão de lama Yinazao terá uma origem superficial, resultante da mistura da água do mar com os fluidos intersticiais, nos carbonatos autigênicos dos vulcões de lama do Golfo de Cádiz, a fonte de carbono é o metano, proveniente de fluidos com origem a grande profundidade na bacia sedimentar (*deep source fluids*).

Todos os diferentes carbonatos autigênicos (dolomite, calcite e aragonite) dos vulcões de lama do Golfo de Cádiz indicam uma maior variabilidade composicional no que diz respeito ao oxigênio. Esta variabilidade é, na sua maioria, controlada pelos processos de fracionamento isotópico associados à formação e dissociação de hidratos de gás e não resultantes de diferentes fontes de fluidos. Por outro lado, no vulcão de lama Yinazao, as diferentes fases autigênicas apresentam composições isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ bastante indicadores de temperatura de formação e/ou fluidos intersticiais característicos das diferentes mineralogias. As amostras dominadas por aragonite, apresentam uma composição de isótopos de oxigênio bastante constante, cerca de 5‰ VPDB, enquanto que as amostras dominadas por calcite, apresentam valores mais variáveis e mais próximos de 0‰ VPDB. Esta variabilidade reflete, pelo menos em parte, o distinto fracionamento mineralógico dos isótopos de oxigênio, aquando da sua precipitação. No entanto, há também a possibilidade de estas diferenças refletirem distintas temperaturas de formação e/ou diferentes composições dos fluidos intersticiais. Estas diferenças podem, também ser o resultado de distintos enquadramentos : flanco e topo do vulcão de lama.

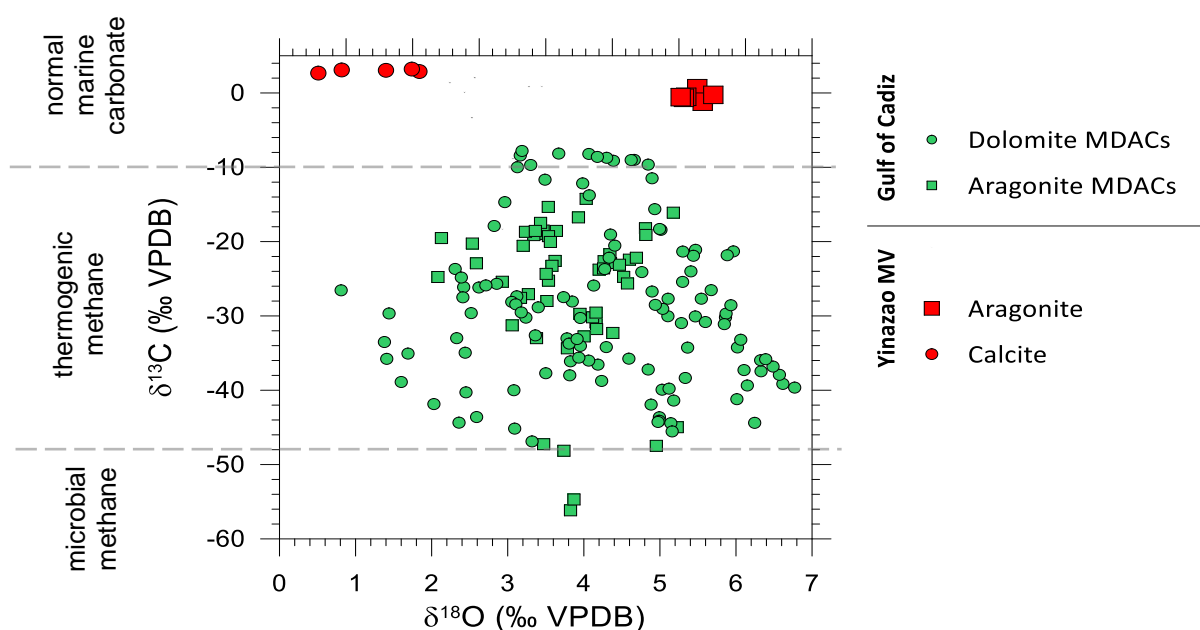


Fig. 21 – Projecção dos isótopos estáveis de C e O dos carbonatos autigênicos o vulcão de lama Yinazao e nos vulcões de lama do Golfo de Cádiz.

Os valores das razões isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicados na Fig. 18 vêm mostrar que os carbonatos, do vulcão de lama Yinazao, que se encontram nas camadas mais superficiais da coluna sedimentar (calcite) têm uma maior influência da água do mar na sua formação, enquanto que os carbonatos que se formam em maior profundidade na coluna de sedimentos (aragonite) têm uma maior influência de fluidos libertados pelo vulcão de lama influenciados por processos de serpentinização.

6.3. Modelo de formação dos Carbonatos Autigênicos

O vulcão de lama Yinazao encontra-se localizado numa posição proximal relativamente à fossa das Marianas e, por isso, os fluidos que dele são expelidos são provenientes da zona de subducção correspondente, a uma baixa profundidade e temperatura (~ 80 graus) (Fryer, 2012). Estes fluidos resultam, essencialmente, da compactação de sedimentos e dos processos de serpentinização, sendo, por isso, caracterizados por um pH muito alto (alcalino) e fortemente enriquecidos em Ca e Sr (Fryer, 2012).

A composição isotópica dos carbonatos autigênicos do vulcão de lama Yinazao, em termos de carbono, corresponde valores muito próximos de 0 e, portanto, muito distintos da composição isotópica dos carbonatos do Golfo de Cádiz, tipicamente de valores negativos (Fig. 21). Deste modo o modelo de formação dos carbonatos de Yinazao baseia-se na premissa de que a precipitação da calcite e aragonite autigênicas ocorre na zona aeróbica da coluna de sedimentos onde ocorre a mistura de água do mar (fonte de carbono) com os fluidos alcalinos expelidos do vulcão de lama (ricos em Ca, Sr e muito alcalinos). Este processo ocorre no topo da coluna sedimentar, em ambiente óxico, conforme o reflete a distribuição da abundância dos carbonatos autigênicos ao longo dos furos e é também confirmado pela presença de óxidos de ferro nos sedimentos mais superficiais, conforme já mencionado no capítulo 6.3.. A Fig. 22 resume, de modo esquemático, este modelo.

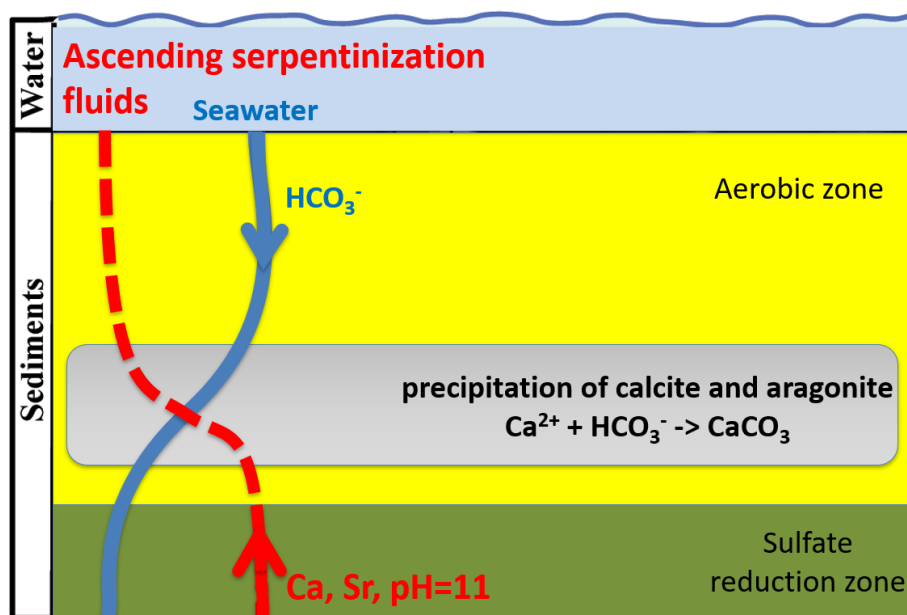


Fig. 22 – Modelo esquemático de formação dos carbonatos autigênicos do vulcão de lama serpentinizada Yinazao.

7. Conclusões

Neste trabalho, apresento os resultados do estudo sedimentológico, mineralógico e geoquímico das ocorrências de carbonatos autigênicos dos sites U1491 e U1492 da Expedição 366 do IODP, localizados, respetivamente, no flanco e no cume do vulcão de lama serpentinizada Yinazao.

Os cores mais curtos e por isso correspondentes aos sedimentos mais superficiais do vulcão de lama (Furo U1491A) são compostos por lamas de origem pelágica, oxidadas, ricas em argila, com a presença de raros clastos de minerais de origem profunda (zona de subducção).

Verifica-se que, no vulcão de lama, à medida que a profundidade ao longo dos furos aumenta, os sedimentos vão ficando mais serpentinizados e menos oxidados, apresentando mineralogias dominadas por minerais como a lizardite e a foresterite. Abaixo dos sedimentos pelágicos no topo do vulcão de lama, mas ainda na zona oxidada, ocorrem minerais carbonatados autigênicos de aragonite e de calcite. Estes carbonatos autigênicos são mais abundantes nos primeiros 20 metros do topo dos furos U1491B e U1491C, e U1492A e U1492B .

As amostras colhidas na lama serpentinítica do site U1492 são as que apresentam maior abundância em minerais carbonatados e apresentam também maior grau de serpentinização. O conteúdo em minerais carbonatados aumenta do furo U1492A para o furo U1492B.

A calcite e aragonite autigênicas apresentam composições isotópicas de Carbono ($\delta^{13}\text{C}$) muito constantes que variam entre -1,2 a 3,2‰ VPDB. Comparando estes valores com os valores de isótopos de carbono dos carbonatos autigênicos do Golfo de Cádis, verifica-se, claramente, que o metano não é a fonte de carbono na formação dos carbonatos autigênicos do vulcão de lama Yinazao. A fonte de carbono nos carbonatos de Yinazao é, provavelmente, o carbono dissolvido na água do mar, que penetra nos sedimentos mais superficiais das lamas serpentiníticas deste vulcão.

Os valores isotópicos de carbono e oxigénio, indicam, também, que as diferentes fases carbonatadas autigênicas têm diferentes temperaturas de formação e/ou se formam a partir de fluidos intersticiais ligeiramente diferentes, efeito que é também refletido na sua mineralogia. Esta diferença de condições de formação pode refletir diferentes proveniências, flanco e topo, no vulcão de lama Yinazao e/ou corresponderem a diferentes fases de evolução dos fluidos.

Já os valores isotópicos de Sr dos carbonatos autigênicos de Yinazao, revelam que há grande influência da água do mar na sua formação, sendo esta mais sentida nas amostras correspondentes aos sedimentos mais superficiais, enquanto que os carbonatos provenientes de maiores profundidades têm uma maior influência dos fluidos resultantes dos processos de serpentinização.

BIBLIOGRAFIA

- Aharon, P., 1993. Geochemistry of Sedimentary Carbonates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90401-H](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90401-H)
- Albers, E., Klein, F., Bach, W., Scientists, E., 2018. Carbon mobilisation in the shallow Mariana subduction zone : insights from IODP Exp . 366 Thermodynamics of aqueous species at high pressures : constraints from mineral solubilities on applicability of equations of state 20, 13879. <https://doi.org/10.14379/iodp.pr.366.2017>
- Chadwick, B., Fryer, P., 2016. 2016 Deepwater Exploration of the Marianas The Geology of the Mariana Convergent Plate Region [WWW Document]. URL <https://oceanexplorer.noaa.gov/oceanos/explorations/ex1605/background/geology/welcome.html>
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1996. *Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução*, 2ª edição. ed. FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBENKIAN, Lisboa.
- Dimitrov, L.I., 2002. Mud volcanoes-the most important pathway for degassing deeply buried sediments. *Earth-Science Rev.* 59, 49–76. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(02\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(02)00069-7)
- Frost, B.R., Frost, C.D., 2014. *Essentials of Igneous and Metamorphic Petrology*. Cambridge University Press, New York City.
- Fryer, P., 2012. Serpentinite Mud Volcanism: Observations, Processes, and Implications. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 4, 345–373. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120710-100922>
- Fryer, P., 1996. Evolution Of The Mariana Convergent Plate Margin System. *Rev. Geophys.* 34, 89–125.
- Fryer, P., Lockwood, J.P., Becker, N., Phipps, S., Todd, C.S., 2000. Significance of serpentine mud volcanism in convergent margins. *Ophiolites Ocean. crust; new insights from F. Stud. Ocean Drill. Progr.* 349,, 35–51. <https://doi.org/10.1080/15427600701663007>
- Fryer, P., Mottl, M., Johnson, L., Haggerty, J., Phipps, S., Maekawa, H., 1995. Serpentine Bodies in the Forearcs of Western Pacific Convergent Margins: Origin and Associated Fluids, in: Union, A.G. (Ed.), *Active Margins and Marginal Basins of the Western Pacific Geophysical Monograph 88*. Geophysical Monograph Series, pp. 259–279.
- Fryer, P., Wheat, C.G. Williams, T. Albers, E. Bekins, B. Debret, B.P.R. Deng, J. Dong, Y. Eickenbusch, P. Frery, E.A. Ichiyama, Y. Johnson, K. Johnston, R.M. Kevorkian, R.T. Kurz, W. Magalhaes, V. Mantovanelli, S.S. Menapace, W.M., R., 2018a. Expedition 366 summary. IODP 366. <https://doi.org/https://doi.org/10.14379/iodp.proc.366.101.2018>

- Fryer, P., Wheat, C.G. Williams, T. Albers, E. Bekins, B. Debret, B.P.R. Deng, J. Dong, Y. Eickenbusch, P. Frery, E.A. Ichiyama, Y. Johnson, K. Johnston, R.M. Kevorkian, R.T. Kurz, W. Magalhaes, V. Mantovanelli, S.S. Menapace, W.M., R., 2018b. Proceedings of the International Ocean Discovery Program Volume 366 Mariana Convergent Margin and South Chamorro Seamount. IODP 366. <https://doi.org/https://doi.org/10.14379/iodp.proc.366.2018>
- Fryer, P., Wheat, C.G. Williams, T. Albers, E. Bekins, B. Debret, B.P.R. Deng, J. Dong, Y. Eickenbusch, P. Frery, E.A. Ichiyama, Y. Johnson, K. Johnston, R.M. Kevorkian, R.T. Kurz, W. Magalhaes, V. Mantovanelli, S.S. Menapace, W.M., R., 2018c. Site U1492. IODP 366. <https://doi.org/https://doi.org/10.14379/iodp.proc.366.105.2018>
- Fryer, P., Wheat, C.G. Williams, T. Albers, E. Bekins, B. Debret, B.P.R. Deng, J. Dong, Y. Eickenbusch, P. Frery, E.A. Ichiyama, Y. Johnson, K. Johnston, R.M. Kevorkian, R.T. Kurz, W. Magalhaes, V. Mantovanelli, S.S. Menapace, W.M., R., 2018d. Site U1491. IODP 366. <https://doi.org/https://doi.org/10.14379/iodp.proc.366.104.2018>
- Jones, B., 2017. Review of aragonite and calcite crystal morphogenesis in thermal spring systems. *Sediment. Geol.* 354, 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.03.012>
- Lein, A.Y., 2004. Authigenic Carbonate Formation in the Ocean. *Lithol. Miner. Resour.* 39, 1–30. <https://doi.org/10.1023/B:LIMI.0000010767.52720.8f>
- Magalhães, V.H., 2007. Authigenic carbonates and fluid escape structures in the Gulf of Cadiz. Physics (College. Park. Md). Universidade de Aveiro.
- Magalhães, V.H., Pinheiro, L.M., Ivanov, M.K., Kozlova, E., Blinova, V., Kolganova, J., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S.M., Kopf, A.J., Díaz-del-Río, V., González, F.J., Somoza, L., 2012. Formation processes of methane-derived authigenic carbonates from the Gulf of Cadiz. *Sediment. Geol.* 243–244, 155–168. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2011.10.013>
- Mhammedi, N.A., El Moumni, B., El Hmaid, A., Raissouni, A., El Arrim, A., 2008. Mineralogical & Geochemical Study of Mud Volcanoes in North Moroccan Atlantic Margin. *African J. Environ. Sci. Technol.* 2, 387–396.
- Müntener, O., 2010. Serpentine and serpentinization: A link between planet formation and life. *Geology* 38, 959–960. <https://doi.org/10.1130/focus102010.1>
- Paytan, A., Kastner, M., Martin, E.E., Macdougall, J.D., Herbert, T., 1993. Marine barite as a monitor of seawater strontium isotope composition. *Nature* 366, 445.
- Ribeiro, T., Pinheiro, L.M., Magalhães, V., 2010. Morphological and structural characterization of the mud volcanoes. *Rev. Electrónica Ciências da Terra Geosci. On-line J.* 12, 12–15.
- Schrag, D.P., 2013. Authigenic Carbonate and the History of the Global Carbon Cycle 540,

540–544. <https://doi.org/10.1126/science.1229578>

The Editors of Encyclopedia Britannica, 2018. Carbonate Mineral [WWW Document]. URL <https://www.britannica.com/science/carbonate-mineral> (accessed 2.23.18).

Uyeda, S., Kanamori, H., 1979. Back-arc opening and the mode of subduction. *J. Geophys. Res.* 84, 1049. <https://doi.org/10.1029/JB084iB03p01049>

Viola, I., 2012. Mineralogia e geoquímica de carbonatos autigénicos do Golfo de Cádiz. Universidade de Aveiro.

Wicks, F.J., Whittaker, E.J.W., 1977. Serpentine texture and serpentinization. *Can. Mineral.* 15, 459–488.

William Pengelly Cave Studies Trust [WWW Document], 2018. . Aragon. Caves. URL <http://www.pengellytrust.org/museum/aragonite.htm> (accessed 10.22.18).

ANEXO I

1. Fase da Subamostragem

1. Pegar nas amostras que se encontram na câmara frigorífica e, de acordo com a identificação e numeração das amostras no dossier “Registo de Acesso de Amostras”, na página 247, que se encontra no laboratório de sedimentologia da DIVGM do IPMA de Algés, numerar os sacos das amostras com o número de acesso laboratorial (do 5636 ao 5641).
2. Dar entrada no caderno “Diário de Laboratório”, presente no laboratório de sedimentologia do IPMA de Algés, de duas tabelas representativas das amostras subamostradas para fins de separação dos carbonatos autigénicos com separação da fração superior a 63 μm e superior a 2mm e para fins analíticos LECO e XRD semelhantes às seguintes:

PROJETO MAFALDA										
AMOSTRAS PARA CARBONATOS AUTIGÉNICOS COM SEPARAÇÃO A 63 µm										
Mafalda Freitas + Vitor Magalhães										
Amostra			Profundidade (cm)	Copo #	Peso Copo sem Tampa (g)	Peso Copo + Amostra Húmida sem Tampa (g)	Peso Copo + Amostra Liofilizada (g)	Peso Amostra >2mm (g)	Peso amostra 2mm> F > 63 µm (g)	Notas
Estação	Core	Secção								

Tab. 1- Tabela para subamostragem de amostras com a finalidade de separação de grãos da fração superior a 63 μm e a 2 mm.

PROJETO MAFALDA									
AMOSTRAS PARA LECO + XRD									
Mafalda Freitas + Vitor Magalhães									
Amostra			Profundidade (cm)	Cápsula #	Peso Cápsula Vazia (g)	Volume (CC)	Cápsula + Amostra Húmida (g)	Cápsula + Amostra seca (g)	Notas
Estação	Core	Secção							

Tab. 2 - Tabela para subamostragem de amostras com a finalidade de se proceder às análises químicas

3. Dispor do material necessário para proceder à subamostragem: uma espátula colher de aço inoxidável com 25 mm de diâmetro, uma espátula dupla de 15 mm, uma espátula dupla com uma extremidade redonda de 18 mm, uma caneta de tinta permanente, uma tampa de uma caixa quadrada de cristal 62x62 (CQC) por cima de papel de rascunho, papel absorvente de fibras de celulose, dois copos graduados de 1 L de polipropileno com água e uma tesoura.
4. Num tabuleiro forrado a papel absorvente, colocar, lado a lado e sequencialmente, um copo de plástico para recolher amostras de 100 ml e respetiva tampa, da marca NUC; uma cápsula de alumínio de 28 ml e uma seringa cortada descartável de 5 ml para cada amostra (estas, por sua vez, já foram dispostas sequencialmente de acordo com o número do core, o número da secção e a profundidade a que se encontravam).
5. Proceda-se então à pesagem das cápsulas de alumínio vazias e dos copos de plástico NUNC vazios e sem tampa e registam-se os valores nas respetivas tabelas: os copos

de plástico na tabela dos carbonatos autigénicos e as cápsulas na tabela de amostras para LECO e XRD.

6. De seguida, pega-se num saco duma amostra e respetiva cápsula de alumínio e copo de plástico e respetiva tampa marca NUNC e trabalhamos essa amostra na bancada do laboratório onde se encontra o material de amostragem referido anteriormente no ponto 3: Com uma tesoura abre-se o saco onde se encontra a amostra; cuidadosamente e com o auxílio de uma espátula, coloca-se a amostra dentro da tampa CQC e, com uma seringa retiram-se 3 ml de amostra para a cápsula de alumínio, com posterior colocação da seringa num dos copos graduados com água; a restante amostra é colocada no copo de plástico NUNC, retirando-se apenas uma pequena porção que é guardada no saco onde estava inicialmente a amostra.

Em amostras com pouca quantidade de sedimento, divide-se a amostra em duas partes, sendo que uma vai para a cápsula e a outra para o copo de plástico NUNC. Amostras com apenas um pedaço de rocha, são colocadas na cápsula. Em amostras com um pedaço de rocha e pouco sedimento, a amostra é lavada com o auxílio de um copo de vidro, um funil de vidro e uma garrafa de esguicho de água. Coloca-se o funil por cima do copo, coloca-se a rocha em cima do funil. Com a garrafa de esguicho lava-se a amostra ficando no copo de vidro água com sedimentos. Posteriormente coloca-se a rocha na cápsula de alumínio.

7. A tampa CQC e as espátulas são limpas com água e papel absorvente para posterior utilização.
8. São então pesados a cápsula de alumínio e o copo de plástico NUNC com as respetivas quantidades de sedimento/rocha e os pesos correspondentes são registados nas tabelas respetivas no diário de laboratório. Volta -se a colocar a cápsula e o copo de plástico no tabuleiro onde se encontravam anteriormente, na mesma sequência e tapa-se o copo de plástico.
9. Faz-se este procedimento para todas as amostras, sendo que no fim é utilizado uma máquina de fechar sacos para fechar os sacos onde se encontravam as amostras para serem guardados, novamente, na câmara frigorífica.

Durante o processo de amostragem, para as amostras não secarem, algumas são mantidas no frigorífico do laboratório enquanto não são amostradas.

10. Aquando o término da amostragem:

- I. as cápsulas de alumínio são colocadas na estufa (Mettler) a 42°C durante, pelo menos 24h, para as amostras secarem. Passadas essas 24h horas as amostras são colocadas no excicador durante, pelo menos, 1h, e são pesadas novamente e é registado esse peso no diário de laboratório. De seguida, as amostras são colocadas nuns sacos que foram previamente identificados com o número da estação, indicação do core e secção, e profundidade respetiva, que são, posteriormente, colocadas num saco maior pertencente

somente àquela estação. O conjunto de sacos de cada estação é armazenado a temperatura ambiente.

- II. Os copos de plástico NUNC tapados são reservados numa arca congeladora a -20°C pelo menos durante 24h. Após estarem cerca de 40 amostras na arca congeladora no mínimo por 24h, retiram-se as mesmas da arca e são preparadas para serem liofilizadas: Pega-se em panos para tarefas delicadas Kimtech Science e cortam-se em 4 de maneira a haver o mesmo número de pequenos quadrados desse pano que há de amostras para liofilizar. Retiram-se as tampas dos copos de plástico NUNC e com a ajuda de elásticos, tapam-se os copos de plástico com um pedaço de pano. São então colocados os copos no liofilizador (Heto Power Dry PL3000) de maneira a estar em cada prateleira o mesmo número de amostras. Antes de se ligar o liofilizador e depois de ter acabado a liofilização, preenche-se no caderno com o registo de todas as liofilizações a tabela idêntica à seguinte:

Nome do Operador	ID da amostra	Nº de amostras	Volume das amostras	Início Data/Hora	Fim Data/Hora	Nº de horas freeze-dry	Temperatura do condensador fim	Pressão final	Nº horas bombagem útil	Observações
------------------	---------------	----------------	---------------------	------------------	---------------	------------------------	--------------------------------	---------------	------------------------	-------------

Tab. 3 - Tabela que tem de ser preenchida com os dados da liofilização. Tabela presente no caderno com os registos das liofilizações

Depois de liofilizadas, as amostras são retiradas do liofilizador, tapadas com uma tampa e armazenadas à temperatura ambiente.

Amostras com vários pedaços rochosos são divididas: parte é colocada na cápsula de alumínio numa quantidade semelhante aos 3 ml da seringa e o restante é colocado no copo de plástico NUC mas este é armazenado a temperatura ambiente, não sendo congelado nem liofilizado.

11. Relativamente ao resíduo de lavagem das amostras com rocha e pouco sedimento, depois do mencionado no ponto 6, deixam-se os sedimentos a decantar pelo menos por 24h e posteriormente retira-se a água em excesso com uma bomba de vácuo, de maneira a que o excesso de água dê para ser evaporado na estufa. O resultado vai ser igual a sedimentos finos e secos no fundo do copo. Estes, por sua vez, são transferidos para um frasco de amostragem de 4 ml de vidro borossilicato com vedante e tampa com a ajuda de uma bandeja de quarteador de amostras em inox e de um pincel. Depois de identificado, este frasco junta-se ao saco com a amostra seca correspondente.



Fig. 1 – Cápsulas e copos de plástico NUC antes da subamostragem (à esquerda). Cápsula com amostra seca e respetivo saco de plástico com a identificação da amostra. (Mafalda Freitas)

2. Fase da Moagem

1. Numa primeira fase preenchem-se etiquetas com a identificação das amostras que vão ser moídas e, numa folha apontar o nome das amostras para posteriormente registar em que vaso as amostras foram moídas, a data em que foram moídas e possíveis observações.
2. Colocam-se, então, as amostras por ordem. Uma a uma as amostras são preparadas para serem moídas: coloca-se o saco da amostra a ser tratada (referido na fase de subamostragem no ponto 10-i) por cima de folhas de papel de rascunho. Com uma pedra de dureza elevada desfazem-se os aglomerados da amostra ao pressioná-la contra o saco. De seguida, pega-se num vaso de moagem de 45 ml com tampa e em cinco esferas de 15 mm de diâmetro em ágata da marca Fritsch e colocam-se as esferas e a amostra já menos aglomerada dentro do vaso. Coloca-se um vedante o-ring na tampa do vaso de moagem e é então colocado no moinho (micro moinho planetário Pulverisette 7 Classic Line da marca Fritsch). Faz-se este procedimento para mais uma amostra uma vez que o moinho mói duas amostras de cada vez. As amostras são moídas em 5 minutos a 600 rotações por minuto de maneira ao resultado ser equivalente a um pó com uma textura semelhante ao pó de arroz.
 - I. Enquanto as amostras estão a ser moídas colocam-se as etiquetas das amostras em frascos de plástico de 5 ml com tampa para que, depois de moídas, se guardarem as amostras nestes frascos (se a amostra tiver muita quantidade separa-se a amostra em dois frascos); e repete-se o procedimento descrito no ponto dois para mais duas amostras, para que, quando o moinho acabar as amostras anteriores, se poder colocar logo de seguida estas outras amostras a moer.

3. Assim que o moinho termina o processo de moagem são retirados os vasos do moinho e procede-se da seguinte forma para cada vaso, individualmente: Sempre com as folhas de rascunho na área onde vamos trabalhar, retira-se a tampa e o o-ring e retira-se pó da amostra ali existente com a ajuda de um pincel para a folha de rascunho. De seguida, com uma pinça, retiram-se as esferas, uma a uma, e com o pincel retira-se, também, o pó ali presente. Com a ajuda de uma espátula, retira-se o máximo de amostra que estiver agarrada às paredes do vaso de moagem e o restante é retirado com o pincel. A amostra encontra-se, então, toda na folha de rascunho. É então nesta altura que se passa a amostra moída para o frasco de plástico de 5 ml já devidamente etiquetado. Este é guardado numa caixa quadrada de cristal 62x62.
4. O vaso, a tampa, o o-ring, as esferas, a espátula e a pinça são lavadas com água e álcool etílico e repete-se o mesmo procedimento de preparação para a moagem e para as amostras que já foram moídas a todas as amostras.
5. No fim preenche-se na capa de registo de utilização do moinho uma tabela semelhante à seguinte:

Amostra			Tempo (minutos)	Rotações /min	Data	Nome do operador / Divisão	Observações
Nº acesso/ registo	Secção	Profundidade (cm)					

Tab. 4 - Tabela que tem de ser preenchida com os parâmetros utilizados na moagem. Tabela presente no caderno de registos das moagens.



Fig. 2 – Amostra antes (à esquerda) e depois (à direita) de moída. (Letícia Silva)

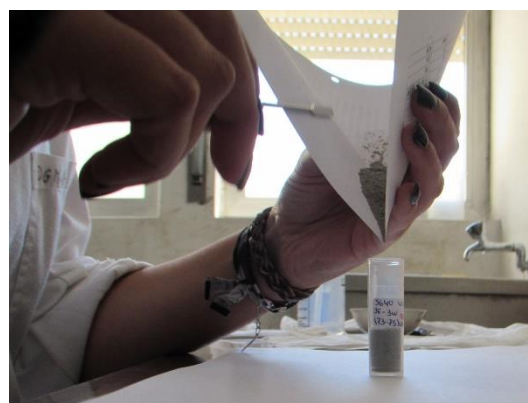


Fig. 3 – Amostra moída a ser transferida para recipiente próprio. (Letícia Silva)

3. Fase da Calcinação

1. Primeiramente pegam-se em cuvets de 1,5ml com tampa da Kartell e escreve-se nas mesmas com canetas de tinta permanente a identificação de cada amostra que vai ser calcinada, tanto no frasco como na tampa.
2. Num segundo passo, coloca-se um cadinho de porcelana de 24ml na balança e pega-se no frasco da amostra a calcinar (referido na fase de moagem no ponto 4) e retiram-se cerca de 0,3 gramas de amostra para o cadinho que, de seguida, é tapado.
3. Repete-se o mesmo procedimento para cerca de 19 ou 20 amostras (uma vez ser a quantidade que cabe na mufla), anotando sempre na folha que se utilizou no ponto 1 da fase de moagem, o número do cadinho correspondente a cada amostra e a data da calcinação.
4. Transportam-se os cadinhos num tabuleiro próprio e colocam-se as amostras na mufla (Mufla Labotherm L3/S com programa Controller S17 da marca Nabertherm). Põe-se a mufla a funcionar com três patamares de 1 hora e um de 3 horas a 400°C, deixando-a a funcionar de um dia para o outro.
5. Depois de calcinadas, as amostras são, então, transferidas para as cuvets de 1,5 ml correspondentes.

4. Fase da Peneiração

1. Para proceder à peneiração pega-se na amostra a peneirar (armazenada como descrito na fase de subamostragem no ponto 10-ii) e, com a ajuda de uma garrafa de lavagem com esguicho, junta-se água destilada à amostra, tapando-a de seguida, para que esta se desagregue. A seguir, identifica-se um copo graduado de 2 L de polipropileno utilizando uma fita indicadora estéril com a identificação da amostra, fazendo-se o mesmo para um papel de filtro de 125 mm de diâmetro e outro de 150 mm de diâmetro, sendo que no primeiro acrescenta-se a identificação que é destinado à fração $> 2 \text{ mm}$ e no segundo à fração $2 \text{ mm} > F > 63 \mu\text{m}$.
2. De seguida coloca-se um funil de vidro dentro de um balão de vidro com fundo redondo de 2 L e outro funil de vidro dentro de um copo de vidro graduado, sendo que o papel de filtro de 150 mm de diâmetro é colocado no primeiro e o de 125 mm de diâmetro no segundo com a ajuda de uma garrafa de lavagem com esguicho, com água destilada.
3. Entretanto, dois peneiros de aço inoxidável de 63 μm e um de 2 mm foram postos a lavar num Ultra Sons Elmasonic S 120 durante 10 minutos com água desionizada. Dispõe-se uma cápsula de porcelana com um peneiro de 2 mm por cima de um peneiro de 63 μm dentro e uma folha de papel de alumínio ao lado da mesma. Pega-se no copo NUNC onde está a amostra com água destilada e, com a ajuda de uma garrafa de lavagem com esguicho com água destilada, limpa-se a tampa do copo e

depois transfere-se o conteúdo do copo para cima dos peneiros. De seguida, prossegue-se para a lavagem da amostra com o auxílio de um pulverizador:

Num primeiro passo lava-se a amostra no peneiro de 2 mm por cima do peneiro de 63 µm de maneira a que a fração maior a 2 mm fique retida no primeiro. Assim que seja visível que o que está neste peneiro está limpo e não são grãos agregados, retira-se este peneiro e pousa-se o mesmo por cima da folha de alumínio. Com cuidado, pega-se no peneiro de 63 µm e continua-se a lavar a amostra com o pulverizador, de maneira a que a água com a fração inferior a 63 µm fique retida dentro da cápsula de porcelana. Assim que a cápsula enche, e se a amostra ainda não estiver totalmente lavada, pousa-se o peneiro por cima do peneiro de 2 mm e passa-se o conteúdo da cápsula de porcelana para o copo graduado de 2 L de polipropileno já identificado, com o auxílio de uma garrafa de lavagem com esguicho com água destilada. Continua-se o processo de lavagem da amostra até que a água que sai do peneiro saia transparente. Todo o conteúdo da cápsula de porcelana é sempre transferido para copos graduados de polipropileno de 1 ou 2 L que são identificados com a identificação da amostra, o número de copos totais que essa amostra utilizou e o número do copo em questão. Quando a amostra se verifica lavada passa-se para o papel de filtro de 150 mm de diâmetro com a ajuda de uma garrafa de lavagem com esguicho com água destilada. De seguida, põe-se o peneiro de 63 µm a lavar no Ultra Sons e lava-se a cápsula de porcelana com o pulverizador. Pega-se no peneiro de 2 mm que contém a fração > 2 mm e, por cima da cápsula de porcelana, vira-se ao contrário e com uma garrafa de lavagem com esguicho com água destilada “empurram-se” os grãos da amostra para a cápsula de maneira a que se proceda de maneira semelhante para transferir esta fração para o filtro de 125 mm de diâmetro. Assim que a água já foi filtrada dos filtros, estes são colocados em copos de plástico NUNC e postos na estufa Memmert a 42°C mais de 24h. A cápsula e o peneiro de 2 mm são lavados com o pulverizador, assim como o papel de alumínio e repete-se o mesmo processo para todas as outras amostras.

4. Assim que as amostras já estão secas (estiveram mais de 24h na estufa) as amostras são colocadas no excicador pelo menos 1 h e de seguida são pesadas e armazenadas: Primeiramente preenchem-se etiquetas com a identificação das amostras, tanto para a fração > 2 mm como para a fração 2 mm > F > 63 µm. De seguida, dispõem-se, junto da balança, duas bandejas do quarteador de amostras em inox previamente limpas, um pincel, uma espátula dupla de 15 mm, folhas de papel de rascunho, frascos de amostragem de 4 ml de vidro borossilicato com vedante e tampa e caixas de cristal retangulares nº 1 (90 x 22 x 17) e nº 2 (124 x 40 x 20) e quadradas nº 4 (62 x 62 x 28). Todo o manuseamento das amostras é feito em cima das folhas de rascunho para não haver contaminação nem perda de amostra.
5. Pega-se na amostra a pesar (em ambas as frações) e tara-se uma das bandejas do quarteador de amostras. Posteriormente, transfere-se a fração > 2 mm, que está no papel de filtro de diâmetro de 125 mm, para a bandeja tarada e pesa-se e regista-se

esse valor no diário de laboratório na tabela indicada no ponto 2 da fase de subamostragem e guarda-se esta fração, dependendo do tamanho, numa das caixas de cristal referidas anteriormente, devidamente identificada com uma etiqueta previamente preparada. Também a fração $2\text{ mm} > F > 63\text{ }\mu\text{m}$ é transferida para esta bandeja já tarada, com o auxílio de um pincel; pesa-se e regista-se o seu valor no diário de laboratório, na mesma tabela referida anteriormente. Esta fração é armazenada em frascos de amostragem de 4 ml de vidro borossilicato também estes devidamente identificados com etiquetas previamente preparadas. Limpam-se as bandejas com álcool, limpa-se o pincel, e muda-se a folha de rascunho e faz-se o mesmo para outra amostra, e assim sucessivamente.

6. Relativamente à fração $< 63\text{ }\mu\text{m}$, a água que fica nos copos graduados de polipropileno de 1 ou 2 L fica a decantar pelo menos 12h. Posteriormente, com a ajuda de uma bomba de vácuo, retira-se o excesso de água de todos os copos de maneira a se poder juntar num só copo o conteúdo todo da mesma amostra. Depois de esta etapa ser feita tem de ser deixar novamente a decantar durante pelo menos 12h. Uma vez decantadas, tira-se o excesso de água e passam-se as amostras para frascos de vidro de 350 ml de forma alta com tampa de rosca metálica identificados com a fita indicadora estéril com a identificação da amostra que estava no copo graduado de polipropileno e com a identificação das amostras escrita na tampa dos frascos. Espera-se mais uma vez que as amostras decantem e tira-se a água em excesso dos frascos, deixando apenas mais ou menos a espessura de um dedo de água. Os frascos são então armazenados em caixas de cartão para armazenamento de amostras #CS-3A devidamente identificadas que são guardadas na câmara frigorífica a 4°C.

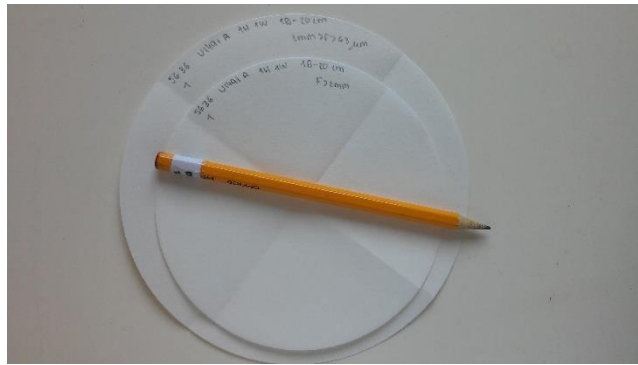


Fig. 5 – Papéis de filtro para as frações de $> 63 \mu\text{m}$ (mais pequeno) e $> 2 \text{ mm}$ (maior) com as respetivas identificações. (Mafalda Freitas)

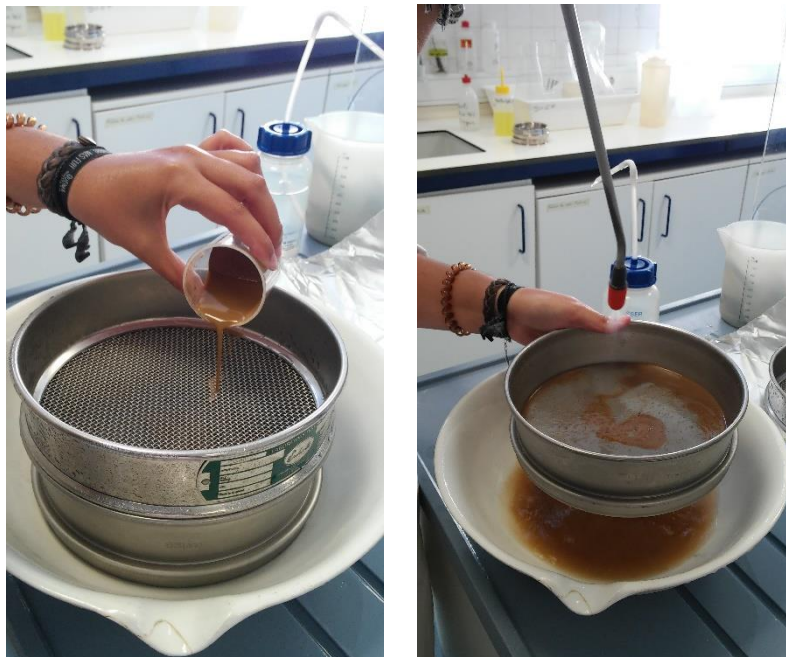


Fig. 6 – Fases da peneiração. Introdução da amostra no peneiro de 2 mm (à esquerda). Peneiração da amostra com o peneiro de $63 \mu\text{m}$. (Mafalda Freitas)

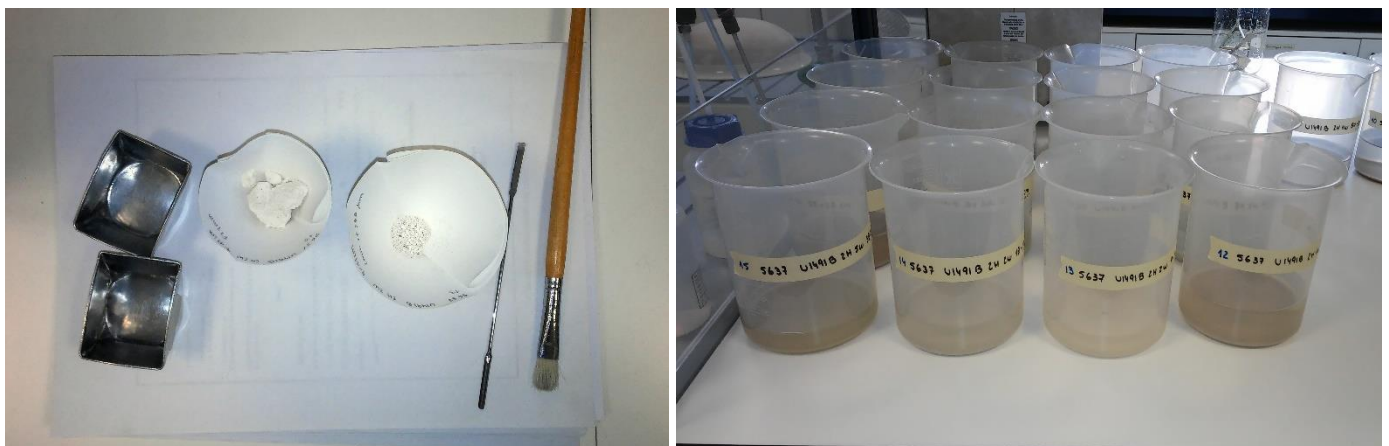


Fig. 4 – À esquerda as frações $> 2 \text{ mm}$ e $> 63 \mu\text{m}$. À direita a fração $< 63 \mu\text{m}$. (Mafalda Freitas)